

OCT 27 1916

UNIV. OF MICH.

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Begründet von GERHARD KRÜSS.

Unter Mitwirkung von

W. BILTZ-Clausthal, B. BRAUNER-Prag, H. LE CHATELIER-Paris, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, W. CROOKES-London, C. ENGLER-Karlsruhe, FRANZ FISCHER-Berlin, F. A. GOOCH-New Haven, Conn., PH. A. GUYE-Genf, F. HABER-Charlottenburg, W. HEMPEL-Dresden, E. HEYN-Charlottenburg, K. A. HOFMANN-Charlottenburg, P. JANNASCH-Heidelberg, S. M. JÖRGENSEN-Kopenhagen, F. KEHRMANN-Lausanne, N. S. KURNAKOW-St. Petersburg, G. LUNGE-Zürich, F. MYLIUS-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, TH. W. RICHARDS-Cambridge, Mass., A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Danzig, K. SEUBERT-Hannover, T. E. THORPE-London, R. F. WEINLAND-Tübingen, L. WÖHLER-Darmstadt, R. ZSIGMONDY-Göttingen und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann und Richard Lorenz
in Göttingen in Frankfurt a. M.



Leipzig.

Verlag von Leopold Voss.

Ausgegeben am 27. Juni 1916. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band M. 12.—. Das Schlussheft jeden Bandes, dessen Bandzahl durch 3 teilbar ist, enthält ein alphabetisches Autoren- und Sach-Register für diesen und die beiden vorausgegangenen Bände.

Inhalt.

(Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt.)

	Seite
MAX TRAUTZ, Das Gesetz der Reaktionsgeschwindigkeit und der Gleichgewichte in Gasen. Bestätigung der Additivität von $C_v - 3/2 R$. Neue Bestimmung der Integrationskonstanten und der Moleküldurchmesser. (15. April 1916.)	1
ILSE MÜLLER, Über die Basizität der Unterphosphorsäure. Mit 3 Figuren im Text. (1. April 1916.)	29
J. ARVID HEDVALL, Über die Bestimmung der Dissoziationstemperaturen mit Hilfe von Abkühlungs- und Erhitzungskurven, insbesondere über diese Bestimmung beim Kobaltoxydhydrid. Mit 2 Figuren im Text. (24. März 1916.)	64
J. ARVID HEDVALL, Über die Bildung von Kobaltaluminat, Kobaltorthostannat und Rinmans Grün. (11. April 1916.)	71
FRITZ SOMMER, Die „angebliche“ Bedeutung der salpetrigen Säure bei der Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure durch Oxydation von Hydrazin. (9. März 1916.)	75
RICH. LORENZ und I. POSEN, Beiträge zur Theorie der elektrolytischen Ionen Nr. 8. Bestimmung der Beweglichkeit einiger anorganischer Komplexe. (20. April 1916.)	81
D. BALAREFF, Über die Hydratisierungsgeschwindigkeit der Metaphosphorsäure. (22. März 1916.)	99
Aufruf von Bewerbern um ein Stipendium aus der „VAN'T HOFF-Stiftung“, zur Unterstützung von Forschern auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie	108

Alle Rechte für alle Teile der Zeitschrift vorbehalten. Die Verlagsbuchhandlung.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten.

- RICH. LORENZ u. I. POSEN, Beiträge zur Atomistik. Nr. 8. Raumerfüllung und Beweglichkeit komplexer anorganischer Ionen. (22. Mai 1916.)
- F. RINNE, Zur Kristall-Stereochemie. (24. Mai 1916.)
- M. ROSZA, Über die Ausscheidung und Thermometamorphose der Zechsteinsalze Bischofit, Kainit und Astrakanit. (25. Mai 1916.)
- RICH. LORENZ u. I. POSEN, Beiträge zur Atomistik. Nr. 9. Raumerfüllung und Beweglichkeit der einfachen anorganischen Ionen. (25. Mai 1916.)
- R. ZSIGMONDY, Einige bemerkenswerte Eigenschaften des kolloiden Goldes. (30. Mai 1916.)
- R. LORENZ, Beiträge zur Atomistik. Nr. 10. Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit. (31. Mai 1916.)
- E. H. RIESENFELD u. F. BENCKER, Die Einwirkung von Ozon auf anorganische Jodverbindungen. (31. Mai 1916.)
- G. OESTERHELD, „MM XCIII“.
1. Über den Schmelzpunkt und die Schmelzwärme des Berylliums.
 2. Über die Legierungen des Berylliums mit Aluminium, Kupfer, Silber und Eisen. (6. Juni 1916.)
- D. BALAREFF, Über das Molekulargewicht der Ortho- resp. Pyrophosphorsäure. (6. Juni 1916.)
- D. BALAREFF, Über die acidimetrische Bestimmung der Orthophosphorsäure. (6. Juni 1916.)
- D. BALAREFF, Über die Entwässerung des Dinatriumorthophosphates. (6. Juni 1916.)
- D. BALAREFF, Über die Farbe des $Mg_3P_2O_7$, erhalten durch die Calcination von $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$. (6. Juni 1916.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge des Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1.

Ausgegeben am 27. Juni 1916.

	Seite
MAX TRAUTZ, Das Gesetz der Reaktionsgeschwindigkeit und der Gleichgewichte in Gasen. Bestätigung der Additivität von $C_v - 3/2 R$. Neue Bestimmung der Integrationskonstanten und der Moleküldurchmesser. (15. April 1916.)	1
ILSE MÜLLER, Über die Basizität der Unterphosphorsäure. Mit 3 Figuren im Text. (1. April 1916.)	29
J. ARVID HEDVALL, Über die Bestimmung der Dissoziationstemperaturen mit Hilfe von Abkühlungs- und Erhitzungskurven, insbesondere über diese Bestimmung beim Kobaltoxydoxydul. Mit 2 Figuren im Text. (24. März 1916.)	64
J. ARVID HEDVALL, Über die Bildung von Kobaltaluminat, Kobaltorthostannat und Rinmans Grün. (11. April 1916.)	71
FRITZ SOMMER, Die „angebliche“ Bedeutung der salpetrigen Säure bei der Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure durch Oxydation von Hydrazin. (9. März 1916.)	75
RICH. LORENZ und I. POSEN, Beiträge zur Theorie der elektrolytischen Ionen Nr. 8. Bestimmung der Beweglichkeit einiger anorganischer Komplexionen. (20. April 1916.)	81
D. BALAREFF, Über die Hydratisierungsgeschwindigkeit der Metaphosphorsäure. Mit 3 Figuren im Text. (22. März 1916.)	99
Aufruf von Bewerbern um ein Stipendium aus der „VAN'T HOFF-Stiftung“, zur Unterstützung von Forschern auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie	108

Heft 2.

Ausgegeben am 11. Juli 1916.

R. F. WEINLAND und EDMUND BÄSSLER, Über Eisen-Acetylaceton-Pyridin-Verbindungen. (27. April 1916.)	109
ARTHUR ROSENHEIM: Über die Konstitution der Polymolybdate, Polywolframate und Polyvanadate. Teilweise nach Versuchen von MARIANNE PIECK und JACOB PINSKER. (16. Mai 1916.)	139
A. GUTBIER, Über die Einwirkung von Sauerstoff auf Ruthenium. Nach Versuchen von G. A. LEUCHS, H. WIESSMANN und O. MAISCH. Mit 2 Figuren im Text. (16. April 1916.)	182
FRITZ KÖHLER, Über die Chromate des Silbers und die Mischkristalle mit Nitraten. Mit 5 Figuren im Text. (17. Mai 1916.)	207

Heft 3.

Ausgegeben am 1. August 1916.

	Seite
RICHARD LORENZ und I. POSEN, Beiträge zur Atomistik Nr. 8. Raumerfüllung und Beweglichkeit komplexer anorganischer Ionen. (22. Mai 1916.)	217
RICHARD LORENZ und I. POSEN, Beiträge zur Atomistik Nr. 9. Raumerfüllung und Beweglichkeit der einfachen anorganischen Ionen. (25. Mai 1916.)	231
F. MYLIUS und E. GROSCHEFF, Reines Wismut. Mit 1 Figur im Text. (8. Mai 1916.)	237
R. ZSIGMONDY, Einige bemerkenswerte Eigenschaften des kolloiden Goldes. (30. Mai 1916.)	265
W. HERZ, Über das Verhältnis von Siedepunkt zu kritischer Temperatur. (16. Juni 1916.)	289
G. A. RANKIN und H. E. MERWIN, Mitteilungen aus dem Laboratorium für Geophysik der Carnegie-Institution in Washington. Nr. 28. Das ternäre System: Calciumoxyd-Aluminiumoxyd-Magnesiumoxyd. Mit 7 Figuren im Text. (15. Februar 1916.)	291

Heft 4.

Ausgegeben am 24. August 1916.

F. RINNE, Zur Kristallstereochemie. Mit 22 Figuren im Text. (24. Mai 1916.)	317
---	-----

Register für die Bände 94—96.

Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 96.

Das Gesetz der Reaktionsgeschwindigkeit und der Gleichgewichte in Gasen. Bestätigung der Additivität von $C_v - 3/2 R$. Neue Bestimmung der Integrationskonstanten und der Moleküldurchmesser.

VON MAX TRAUTZ.

1. Die Integrationskonstante bei Gasgleichgewichten und Gasreaktionsgeschwindigkeiten. Im Prinzip sind alle Fragen der Chemie gelöst, sobald man sie für Gase gelöst hat. Die chemischen Vorgänge in Gasen hängen ab von ihrer Konzentration, Temperatur und Stoffnatur. Den Einfluß der Konzentration kennt man quantitativ seit GULDBERG und WAAGE. Das Massenwirkungsgesetz stellt zwischen den Konzentrationen der reagierenden Stoffe einerseits, den Gleichgewichten und Reaktionsgeschwindigkeiten andererseits eine quantitative Beziehung her. Sie enthält bei den letzteren zwei Konstanten, deren Quotient die Konstante des thermodynamischen Massenwirkungsgesetzes ist. Diese Konstanten, die beiden Geschwindigkeits- und die Gleichgewichtskonstante hängen noch von der Temperatur und der Natur der Stoffe ab. Temperatur und Gleichgewichtskonstante sind durch die VAN'T HOFFSche Isochorengleichung thermodynamisch streng verknüpft. Sie liefert, wie alle Ableitungen aus dem zweiten Hauptsatz allein, nur den Temperaturkoeffizienten der Konstante, nicht aber ihren Zahlwert selbst. Auch dieser Temperaturkoeffizient kann nur dann wirklich berechnet werden, wenn man die Wärmetönung und die spezifischen Wärmen der beteiligten Stoffe kennt. Beide mußte man bisher experimentell bestimmen, um streng mit der Gleichung arbeiten

¹ M. TRAUTZ, Die Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit und ein neues Grenzgesetz für ideale Gase: Die Additivität der inneren Atomenergie. *Heidelberg. Akad. Ber. Abt. A. Math. Nat. Kl. Abh.* **2** (1915), ferner *Elster-Geitel-Festschrift* (1915), S. 355. *Z. anorg. Chem.* **93** (1915), 177ff. — *Z. anorg. u. allg. Chem.* **94** (1916), 79 ff.

zu können. Vor Jahresfrist wurde jedoch gefunden¹, daß die Verhältnisse hier einfacher liegen. Denn jede Wärmetönung einer Reaktion zwischen idealen Gasen hat die Form:

$$Q = Q_0 + \Sigma n \frac{3}{2} RT \quad (1)$$

Darin bedeutet n die Molzahl der Abnahme bei der Reaktion. Diese Formel ist abgeleitet aus einer Beziehung, die sich aus den bisherigen Messungen der spezifischen Wärmen und Gleichgewichte von Gasen ergibt, sowie, wie sich in vorliegender Abhandlung zeigen wird, auch aus den Messungen an Reaktionsgeschwindigkeiten. Der Ausdruck $C_v - \frac{3}{2} R$ setzt sich nämlich für jedes ideale Gas additiv zusammen aus ebensolchen Ausdrücken für die einzelnen Atome des betreffenden Moleküls. Anders ausgedrückt: es gilt das Gesetz der Additivität der inneren Atomwärmen $C_v - \frac{3}{2} R$ mit mindestens großer Annäherung, vielleicht streng. Die spezifischen Wärmen der Gase fallen also aus der VAN'T HOFFSchen Isochorengleichung heraus bis auf jeweils einen Ausdruck, der von der Stoffnatur unabhängig, nur der Flugenergie der verschwindenden Moleküle Rechnung trägt. Hat man also den Temperaturkoeffizienten des betreffenden Gasgleichgewichts in einem Temperaturintervall bestimmt, so kann man daraus Q_0 , die Wärmetönung bei $T = 0$ ausrechnen und kennt damit den Temperaturkoeffizienten für alle Temperaturen. Der Betrag der Gleichgewichtskonstante bleibt dem ungeachtet noch unbekannt. Hat man ihn aber für eine Temperatur bestimmt und außerdem den Temperaturkoeffizienten für ein Intervall, so kann man danach den Betrag der Gleichgewichtskonstante für alle Temperaturen ausrechnen. Denn die VAN'T HOFFSche Isochorengleichung läßt nur eine Integrationskonstante unbestimmt und diese ist durch Ermittlung einer einzigen Gleichgewichtskonstante neben dem Temperaturkoeffizienten bestimmbar. So wurden in der vorhergehenden Abhandlung¹ die Integrationskonstanten der bisher gemessenen Gasgleichgewichte aus dem experimentellen Befund berechnet. In die Rechnung gingen also nur die beiden Hauptsätze der Thermodynamik, das thermische Gasgesetz $pv = nRT$ und das kalorische von der Additivität der inneren Atomwärmen ein. Zur theoretischen Bestimmung der Integrationskonstante hat man bisher verschiedene Wege eingeschlagen. Man hat sie zurückgeführt auf Integrationskonstante der Dampf-

¹ Z. anorg. Chem. 94 (1916), 79.

druckkurve und diese entweder experimentell gemessen oder auf quantentheoretischen Voraussetzungen fußend, berechnet.

Ohne diese Voraussetzungen berechnen wir in vorliegender Abhandlung die Integrationskonstanten der chemischen Gasgleichgewichte. Von der Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit aus bin ich auf den Weg zu ihrer Berechnung gekommen.

Der Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeitskonstanten ist aus der Thermodynamik nicht ableitbar, aber sie liefert Rahmenbedingungen für ihn. 1909 habe ich eine erste Formel, abgeleitet aus der Geschwindigkeitskonstante folgender Form:

$$k = \kappa e^{-\frac{q_0}{RT} - \sum \nu \int \frac{dT}{T^2} \int_0^T c_v dT - \sum \nu i} \quad (2)$$

für ihn gegeben und sie an mehreren Gasreaktionen geprüft. Sie fußte auf drei neuen Sätzen:¹

1. Die Geschwindigkeit einer Reaktion hängt nur von ihrem Anfangszustand ab. Oder anders: prädisponierende Verwandtschaft gibt es nicht. Dieser Satz hat zuerst die Zerlegung der thermodynamischen Gleichgewichtsisochores in zwei Ausdrücke ermöglicht, deren einer nur von den Eigenschaften der Stoffe der Reaktion, deren anderer nur von den Eigenschaften der Stoffe der Gegenreaktion abhängt.

2. Jede Wärmetönung bei $T=0$ läßt sich zerlegen in zwei Stücke durch Außenteilung. Jedes von ihnen hat negatives Vorzeichen. Die Differenz, die Wärmetönung kann positiv oder negativ sein. Diese negativen Größen erhielten den Namen: Aktivierungs- oder Status-naszens-Wärmen. Sie bedingen gewissermaßen den chemischen Widerstand. Denn ihr Betrag ist jeweils zuerst in minimo aufzuwenden, um eine chemische Reaktion überhaupt zu ermöglichen. Jede chemische Reaktion wird danach primär als endotherm vorgestellt.

Diese beiden Prinzipien ergaben den Temperaturgang der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit, aber noch nicht ihren Zahlwert. Ganz analog, wie bei der Gleichgewichtsisochores fehlte auch hier die Kenntnis einer Integrationskonstante. Doch lag die Frage insofern einfacher, als diese Integrationskonstante als Faktor einen

¹ Überblick s. *Heidelb. Akad. Ber.* 1. c.

Teil der Integrationskonstante des Gleichgewichts enthalten mußte, daneben jeweils noch einen Proportionalitätsfaktor von der Dimension einer Reaktionsgeschwindigkeit, also $\frac{\text{Masse}}{\text{Zeit} \cdot \text{Konzentration}}$. Die einfachste Annahme, daß dieser Faktor ganz allgemein für alle Reaktionen ungefähr gleichen Zahlwert habe, bewährte sich am ganzen Erfahrungsmaterial. Der Zahlwert der Konstante war rund

$$x = 10^{35} \text{ Mol/ccm, sec} \quad (3)$$

Er war abgeleitet aus Bildung und Zerfall von HJ und aus dem Zerfall von NO. Alle drei verliefen nach zweiter Ordnung. Daß die Voraussetzung der genäherten Konstanz von x richtig war, zeigte die Berechnung der Bildungsgeschwindigkeit von H_2S aus $\text{H}_2 + \text{S}_4$, später des Zerfalls von O_3 und N_2O . Bei diesen letzteren drei Reaktionen fand sich nahe der vorausgesagte Wert 10^{35} . Eine experimentelle Bestätigung¹ dieses Zahlwerts wurde durch meinen Schüler Herrn HELMER erbracht an der langsamen Verbrennung von HJ durch O_2 . Sie verläuft zwischen 190° und 230° gleichfalls nach zweiter Ordnung. Eine echte Gasreaktion anderer, als zweiter Ordnung war bis dahin auf Größe und Temperaturgang der Reaktionsgeschwindigkeit noch nicht untersucht worden. Deshalb habe ich die Bildungsgeschwindigkeit von 2NOCl aus $2\text{NO} + \text{Cl}_2$ ² bei verschiedenen Temperaturen gemessen, für welche Herr Kiss³ bei $T = 291$, seiner einzigen Arbeitstemperatur, die dritte Ordnung gefunden hatte.

Erst, als auch hier ungefähr der Wert $10^{35} \text{ Mol/ccm, sec}$ gefunden war, hielt ich den Boden für fest genug, um molekulartheoretische Deutung der Konstanten x und ihre unabhängige Berechnung aus anderen Zahlen weiterzuführen. Schon 1910 hatte ich die weitere Untersuchung dieser Konstante in Aussicht gestellt und mit vorliegender Arbeit halte ich diese Untersuchung im wesentlichen für abgeschlossen.

2. Die Vorausberechnung der Reaktionsgeschwindigkeit zweiter Ordnung. Das Massenwirkungsgesetz beweist, daß diese der Zahl der Zusammenstöße der Moleküle der reaktionsfähigen Stoffe proportional ist. Sie

¹ M. TRAUTZ und AD. HELMER, Die langsame Verbrennung des Jodwasserstoffgases. I. und II. *Heidelberg. Akad. Ber. Abt. A. Math. Nat. Kl. Abh.* 4 u. 5 (1914).

² *Z. anorg. Chem.* 88 (1914), 285ff.

³ Inaugural-Dissertation, Budapest 1913.

kann ihr nicht gleich sein, denn die Stoßzahl steigt nur langsam, immer mit \sqrt{T} proportional an, die Reaktionsgeschwindigkeit aber im allgemeinen sehr stark und von Fall zu Fall und bei verschiedenen Temperaturen verschieden. Ferner ist der Betrag der Reaktionsgeschwindigkeit viel kleiner, als es der Stoßzahl entspräche. Wären alle Stöße erfolgreich, so erhielte man beispielsweise für die Umsatzgeschwindigkeit von $N_2 + O_2$ bei 0° und 1 Atm. Druck die Zahl:

$$Z_g = 2,13 \cdot 10^5 \text{ Mol/ccm, sec} \quad (4)$$

Die mit Thermodynamik und Erfahrung verträgliche Formel (2) ergibt:

$$Z_e = \kappa \cdot e^{-\frac{q_0}{RT} - \sum \nu \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_\nu dT - \sum \nu i} \cdot C C' \quad (5)$$

Dieser Ausdruck ist mit der Gleichung für die Stoßzahl zu zweien:

$$Z_g = 4 \sqrt{2 R \pi} \cdot A \cdot \sqrt{T} \cdot s^2 \sqrt{\frac{M + M'}{M M'}} \cdot C C' \quad (6)$$

nicht vergleichbar. Denn in der gastheoretischen Formel wurde keine Aktivierungswärme angenommen und die zusammenstoßenden Moleküle sollen keine innere Energie enthalten, die auf Zahl oder Erfolg der Zusammenstöße Einfluß übt. Da ein Hindernis für den Erfolg des Stoßes also eine Aktivierungswärme, in der Gastheorie durch einen Ausdruck von der Form $e^{-\frac{q_0}{RT}}$ gegeben ist, so ist dieser Ausdruck in (6) zuzufügen oder aus der empir. therm. Formel (5) zu streichen, damit (4) und (5) vergleichbar werden. Und ebenso muß man die Werte der spezifischen Wärme in (5) so verkleinern, daß nur der Anteil der Flugenergie darin stehen bleibt. Denn er ist auch den gastheoretisch idealisierten Molekülen sicher eigen. Dann erhält man

$$Z_e = \kappa \cdot \frac{e^{-i_{N_2} - i_{O_2}}}{T^3} \cdot C C' = 6,7 \cdot 10^{10-10} \quad (7)$$

Die Unsicherheit dieser Zahl beruht auf der Unsicherheit der Zahlenwerte für die spezifischen Wärmen der Gase. Bei N_2 und O_2 ist ihre Sicherheit zwar groß, aber dafür ist hier der κ -Wert nur sehr ungenau bekannt.

Diese Zahl (7) und die gastheoretische Zahl sind in drei Punkten nicht vereinbar: 1. Z_e fällt mit T^3 . Dies fordert die Thermodynamik, unser erstes kinetisches Prinzip (S. 3),

wonach es keine prädisponierende Verwandtschaft gibt, und die alte stillschweigend gemachte Annahme, daß Additivität von $C_v - 3/2 R$ nicht bestünde. Z_g dagegen steigt mit \sqrt{T} .

2. Die beiden Zahlen sind ihrem Betrag nach um ungefähr 7 Zehnerpotenzen verschieden. Z_e ist um diesen Betrag zu hoch. Da es empirisch gewonnen ist, so ist an seine Verkleinerung nicht zu denken, ohne daß man die Formel (5) ändert.

3. Der Faktor neben κ enthält nur ein Produkt aus Stofffunktionen in Z_e . In Z_g dagegen ist s^2 , das Quadrat des mittleren Abstandes der stoßenden Moleküle enthalten, das von zwei Stoffen zugleich abhängt und sich nicht auf ein Produkt zweier Funktionen jeweils eines reinen Stoffs reduzieren läßt.

Beseitigung des ersten Widerspruchs. Da T^3 von einer kolligativen Eigenschaft, der Flugenergie der Moleküle stammt, die unabhängig ist von der Stoffnatur der Moleküle, so kann man diesem Glied T^3 nicht ansehen, ob es bei der Zerlegung der thermodynamischen Isochore in die Reaktions- oder in die Gegenreaktionskonstante oder irgendwie zerlegt in beide einzusetzen ist. Da für seine Beibehaltung in Z_e nichts spricht, gegen sie aber der Widerspruch gegen die gastheoretische Formel, so darf man T^3 allgemein in die Gegenreaktion von Reaktionen zweiter Ordnung einsetzen. Dies Verfahren wird sich nachher von allen Seiten her als richtig erweisen. Übrigens ist T^3 in die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung gewissermaßen nur historisch hineingekommen, weil es, immer in der ganz individuellen Stofffunktion C_v enthalten, durch die Zuordnung von C_v bei der Zerlegung der Isochore nach dem ersten kinetischen Prinzip (S. 3) dahin kommen mußte.

Die Glieder mit der inneren Energie können dagegen aus der Gleichung für gastheoretisch nicht idealisierte Moleküle nicht entfernt werden, solange sie in die Gleichgewichtsgleichung überhaupt eingehen. Denn sie sind ganz individuelle Stofffunktionen.

Die \sqrt{T} darf man in Z_e einsetzen, sofern man sie gleichzeitig noch der Konstante der Gegenreaktion zufügt. Denn dann bleibt man mit der Thermodynamik im Einklang und am Experiment ist \sqrt{T} nach Größe und Temperaturgang kaum überzeugend nachzuweisen.

Damit ist der Widerspruch der Temperaturfunktionen behoben, einstweilen scheinbar willkürlich, wie sich zeigen wird, einwandfrei.

Beseitigung des zweiten Widerspruchs. Um Z_g überhaupt an der Erfahrung prüfen zu können, muß man ihm ein Glied $e^{-\frac{q_0}{RT}}$ zufügen, das dem Umstand Rechnung trägt, daß nicht jeder Stoß von Reaktion gefolgt ist. Auch damit bleibt man auf dem Boden der Gastheorie, die in abstoßenden Kräften das Bild für diese Funktion vorgebildet hat. Bereiten somit die Flugenergie und die Aktivierungsenergie gastheoretisch keine unüberwindlichen Schwierigkeiten, so steht die Sache anders mit der inneren Energie der Moleküle, die temperaturabhängige individuelle Stofffunktion ist. Demgemäß kann sie aus der Geschwindigkeitskonstante so lange nicht ganz entfernt werden, als sie in der Gleichgewichtskonstante überhaupt vorkommt, wenn sie auch hier — ideale Gase vorausgesetzt — noch so wenig ausmacht. Anderenfalls ist der Widerspruch gegen die Thermodynamik und gegen die Kausalität da.

Fügt man einfach

$$e^{-\sum \nu \int \frac{dT}{RT^2} \int_0^T (C_v - 3/2 R) dT} \quad (8)$$

der gastheoretischen Formel (6) zu, da man sie aus (5) nicht entfernen kann, so könnte es scheinen, daß man damit (6) an der Erfahrung prüfbar gemacht hätte (die Exponentielle mit der Aktivierungswärme ist schon beigelegt zu denken) und daß das so ergänzte Z_g und $Z_e \cdot \sqrt{T} \cdot T^3$ auch zahlenmäßig miteinander übereinstimmen sollten. Schon eine Überschlagsrechnung zeigt aber, daß man so an der schlechten Übereinstimmung der beiden Zahlen praktisch nichts bessert. Dieser Weg, der zudem theoretisch nicht zu begreifen wäre, ist also nutzlos.

Immerhin bemerkt man, daß die Multiplikation von Z_e mit $\sqrt{T} \cdot T^3$ zu einer besseren Konstanz von q_0 führt, als sie vorher bestand und so wird auch κ konstanter. Aber gangfrei sind beide noch nicht. Man wird darauf wegen der Undefiniertheit der gemessenen Temperaturkoeffizienten (Wandreaktionen usw.) nicht zuviel Gewicht legen.

Die einzige Möglichkeit, zahlenmäßige Übereinstimmung zwischen der nach (5) aus Messungen berechneten Reaktionsgeschwindigkeit und der gastheoretisch bestimmten zu erzielen, liegt in der Annahme der Additivität der inneren Atomwärmen idealer Gase ($C_v - 3/2 R$).

Wie vortrefflich sich diese Annahme an den heute gemessenen Gasgleichgewichten bewährt, wurde in der letzten Abhandlung am ganzen Zahlenmaterial erwiesen. Wie sie sich den Messungen von C_p und C_v selbst fügt und daß sie auch da bei den sichersten Zahlen im allgemeinen gut stimmt (Kohlenwasserstoffe u. a. bis zu elf Atomen), ist in der ELSTER-GEITEL-Festschrift gezeigt (ebenda, S. 355, 1915).

In der vorliegenden Abhandlung scheint der Beweis erbracht zu sein, daß dies Additivitätsgesetz entweder für ideale Gase allgemein streng gilt oder doch im gastheoretischen Sinn eine ähnliche prinzipielle Vereinfachung ist, wie das Gasgesetz $pv = nRT$. Also nicht etwa bloß eine Regel, die immer nur ungefähr gilt. Denn wenn nicht strenge Additivität angenommen wird, kann $(C_v - 3/2 R)$ überhaupt nicht weggehoben werden aus der Geschwindigkeitsgleichung, falls man nicht annehmen will, daß der der Additivität sich fügende Anteil von $C_v - 3/2 R$ in ähnlicher Weise von dem sich nicht fügenden Anteil verschieden ist, wie $3/2 R$ in C_v von dem Rest $(C_v - 3/2 R)$.

Zufolge des Befunds an den spezifischen Wärmen und den Gasgleichgewichten sind wir berechtigt, die Gültigkeit des Additivitätsgesetzes für das weitere versuchsweise anzunehmen. Ohne diese Annahme kommt man keinen Schritt weiter ohne sehr künstliche Vorstellungen, mit ihr lösen sich alle prinzipiellen Fragen nach der Form der kinetischen Gesetze und alle prüfbar am Experiment.

Damit fällt aus der Geschwindigkeitskonstante beliebiger Ordnung jeweils der ganze Anteil an innerer Energie heraus, wie er sich aus den Gleichgewichten heraushob.

Wir formulieren damit die dritte Grundlage unserer Theorie:

3. Die innere Molarwärme $C_v - 3/2 R$ ist bei idealen Gasen streng additiv aus den inneren Atomwärmen gleicher Form zusammengesetzt. Im übrigen bedienen wir uns der

4. Klassischen Gastheorie. Weitere Voraussetzungen brauchen wir nicht, um die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung abzuleiten und mithin auch die Gleichgewichtskonstante, die sich nur aus solchen Geschwindigkeiten zweiter Ordnung zusammensetzen.

Die Geschwindigkeitskonstante für alle Reaktionen zweiter Ordnung hat jetzt in Strenge die Form:

$$Z_g = 4 \sqrt{2 R \pi} \cdot A \cdot \sqrt{T} \cdot \sqrt{\frac{M + M'}{MM'}} \cdot s^2 \cdot e^{-\frac{q_0}{RT}} \cdot CC' \text{ Mol/ccm/sec} \quad (9)$$

Der Zahlwert von $4 \sqrt{2 R \pi} \cdot A$ ist $5,64 \cdot 10^{28}$; s ist der mittlere Abstand der Mittelpunkte der stoßenden Moleküle. M und M' ihre Molekulargewichte im gewöhnlichen Sinn. Wir bestätigen diese Gleichung zuerst an den Gleichgewichten, dann an den Reaktions-

geschwindigkeiten. Binäre Umlagerungen zweier gleicher Moleküle liefern nach ihr einen der genannten Wege zur Berechnung der Molekülgrößen; man hat nur ihre Geschwindigkeit zu messen. Leider ist der Weg infolge von Wandreaktionen u. a. selten gangbar gewesen. Vielleicht wird man ihn künftig mehr begehen, wo man solche Ergebnisse erwarten darf.

1. Bestätigung an Gleichgewichten.

Berechnung der Integrationskonstante der Gleichgewichts-
isochore für Reaktionen vom Typus $a + b = c + d$.

Ist die Gleichgewichtskonstante definiert durch den Quotienten

$$K = \frac{(a)(b)}{(c)(d)} = \frac{k'}{k} \quad (9)$$

und hat man die Integrationskonstante aus Messungen an Hand des Additivitätsgesetzes berechnet aus:

$$\log K + \frac{Q_0}{RT} = I, \quad (10)$$

wie in der vorigen Abhandlung geschehen, dann erhält man das Verhältnis der mittleren Moleküldurchmesser von c und d zu dem von a und b

$$\frac{s'}{s} = \sqrt{10^I} \sqrt{\frac{M' M_1'}{M M_1}}. \quad (11)$$

Die gestrichenen Größen gehören den Stoffen der Gegenreaktion an. Die Zahlenwerte von I sind aus der vorigen Abhandlung entnommen und fußen nur auf den beiden Hauptsätzen der Thermodynamik und dem Gesetz der Additivität der inneren Atomwärmen, zusammen mit dem Gasgesetz $pv = nRT$.

Tabelle 1.

Reaktion:	Zahlwert von s'/s :	Bedeutung von s'/s :
$H_2 + Cl_2 = 2HCl$	0.792	$\frac{s:s}{HCl \quad H_2/Cl_2}$
$H_2 + Br_2 = 2HBr$	0.656	$\frac{s:s}{HBr \quad H_2/Br_2}$
$H_2 + J_2 = 2HJ$	0.824	$\frac{s:s}{HJ \quad H_2/J_2}$
$N_2 + O_2 = 2NO$	0.289	$\frac{s:s}{NO \quad N_2/O_2}$
$CO + H_2O = CO_2 + H_2$	5.39	$\frac{s:s}{CO_2/H_2 \quad CO/H_2O}$

Die Tabelle zeigt sinngemäß, daß i. allg. der Durchmesser eines 2-atomigen Moleküls kleiner ist, als der mittlere Abstand zweier 2-atomigen. Die letzte Zahl steht im Einklang damit, daß das CO-Molekül ungewöhnlich klein, das CO₂-Molekül aber groß ist. NO und CO haben bekanntlich ein sehr eng geschlossenes Molekül. Der NO-Zerfall ergibt demgemäß in der Tat ein kleines $s'/s = 0,289$. Schlagender noch ist die

2. Bestätigung an Reaktionsgeschwindigkeiten.

Berechnung der Integrationskonstante der Geschwindigkeitsisochore für Reaktionen vom Typus $a + b \rightarrow$.

Tabelle 2.

Berechnung und Konstanz von q_0 und κ .

$$q_0 = \left(\log \frac{k_1}{k_0} - 0.5 \cdot \log \frac{T_1}{T_0} \right) \cdot \frac{4.573 \cdot T_1 T_0}{T_1 - T_0}; \log \kappa = \log k - 0.5 \cdot \log T + \frac{q_0}{4.573 \cdot T}.$$

1. $2 \text{ HJ} \rightarrow$ (BODENSTEIN)

$T_1 - T_0$	$0,5q_0$	$T_1 - T_0$	$0,5q_0$	$T_1 - T_0$	$0,5q_0$
781 - 716	22788	716 - 629	21869	683 - 575	21518
- 700	23317	- 575	21813	- 556	21333
- 683	23153	- 556	21617	666 - 647	20823
- 666	23148	700 - 683	22479	- 629	21989
- 647	23244	- 666	22312	- 575	21416
- 629	22701	- 647	21749	- 556	21228
- 575	22172	- 629	22168	647 - 629	23147
- 556	21978	- 575	21208	- 575	21549
716 - 700	23638	- 556	21442	- 556	21299
- 683	23029	683 - 666	22159	629 - 575	21073
- 666	22595	- 647	21275	- 556	20905
- 647	22159	- 629	22040	575 - 556	20476

Mittel $q_0 = 44040$ cal.

T	$\log \kappa$	T	$\log \kappa$	T	$\log \kappa$	
781	13,4818	683	13,3926	629	13,3923	Mittel red.
716	13,4218	666	13,3858	575	13,4551	13,4265
700	13,3996	647	13,4139	556	13,4956	

Mittel κ Mol/ccm, sec = $2,67 \cdot 10^{15}$

2. $\text{H}_2 + \text{J}_2 \rightarrow$ (BODENSTEIN)

$T_1 - T_0$	q_0	$T_1 - T_0$	q_0	$T_1 - T_0$	q_0
781 - 716	37722	781 - 556	38815	716 - 556	39131
- 700	39880	716 - 700	47725	700 - 683	52838
- 683	42386	- 683	50422	- 666	40450
- 666	40433	- 666	42661	- 647	41846
- 647	40747	- 647	43107	- 629	39142
- 629	39495	- 629	40563	- 599	38624
- 599	39102	- 599	39691	- 575	38896
- 575	39213	- 575	39720	- 556	38388

$T_1 - T_0$	q_0	$T_1 - T_0$	q_0	$T_1 - T_0$	q_0
683 - 666	38696	666 - 629	38069	647 - 556	36791
- 647	37051	- 599	37834	629 - 599	37568
- 629	35265	- 575	38420	- 575	38631
- 599	36164	- 556	37884	- 556	37806
- 575	37096	647 - 629	32002	599 - 575	39849
- 556	36853	- 599	35584	- 556	37957
666 - 647	44154	- 575	37117	575 - 556	35732

Mittel $q_0 = 39500$ cal.

T	$\log x$	T	$\log x$	T	$\log x$
781	13.7390	666	13.7035	575	13.7622
716	7824	647	6631	556	8105
700	7247	629	7351	Mittel red. = 13,7309	
683	6205	599	7680		

Mittel x Mol/ccm, sec. = $5.382 \cdot 10^{13}$.

3. $2\text{NO} \rightarrow$ (NERNST-JELLINEK).

Hier sind die Zahlen nur bei den höchsten Temperaturen einigermaßen zuverlässig. Die bei tiefer durch Wandreaktionen getrübt, also viel zu klein. Man berechnet für die beiden höchsten Temperaturen:

$T_1 - T_0$	q_0	T	$\log x$	
1620 - 1525	62557	1620	10,3603	Mittel $\log x = 10,3356$
- 1355	62797	1525	2903	Mittel x Mol/ccm, sec =
Mittel 62677 cal = q_0		1355	3562	$x = 2.17 \cdot 10^{10}$

4. $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow$ (NERNST)

T	q_0	$\log x$	
1811	86027	11,3917	Mittel $\log x = 11,3916$
2033		11,3916	Mittel $x = 2.46 \cdot 10^{11}$ Mol/ccm, sec.

5. $\text{NJ} + \text{O}_2 \rightarrow$ (HELMER)

T	q_0	$\log x$	
503,1	25504	11,8744	Mittel x Mol/ccm, sec = $7.49 \cdot 10^{11}$
463,1		11,8744	

Diese Zahlen stützen von neuem den Beweis für die Zwischenbildung von HJO_2 im Sinn der ENGLERSchen Autoxydationstheorie.

6. $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ (HUNTER)

T	k red.	q_0	$\log x$	
986	97,1	65353 61559	14,1425	$\log x = 14,2571$
1078	1752,3		2143	x Mol/ccm, sec =
1168	16723.		1425	$x = 1,81 \cdot 10^{14}$

Nur der zweite q_0 -Wert wurde benützt, da bei tieferer Temperatur Gefahr der Wandreaktion besteht. Man kann auf diese Zahlen nicht großes Gewicht legen, da die Reaktion nicht ausführlich untersucht worden ist und bereits die jetzigen Untersuchungen ergeben hatten, daß nicht nur N_2 und O_2 gebildet wird, sondern auch NO . Es ist nicht unmöglich, daß hier dem N_2 eine ähnliche reaktionshemmende

Wirkung zukommt, wie dem O_2 im nächsten Beispiel. Ferner wurde beim Zerfall von N_2O die Strömungsmethode verwendet, die namentlich bei hohen Temperaturen zu große Reaktionsgeschwindigkeiten finden läßt durch Begünstigung der Wandreaktion. Daß nicht die exakten WEGSCHEIDERSchen Formeln für den Verlauf bei konstantem Druck benützt wurden, sondern die üblichen für konstantes Volum, ändert nicht viel am Ergebnis.

7. $2O_3 \rightarrow$ (WARBURG)

T	k red.	q_0	$\log x$	
373,1	2,61	26365	13,5775	Mittel x Mol/ccm, sec =
400,0	29,55		14,5766	$3,78 \cdot 10^{13}$

Die Tabellen beweisen die ausgezeichnete Konstanz von q_0 und x in allen den Fällen, wo keine Wandreaktionen stattfinden.

In den folgenden Tabellen wird der mittlere Durchmesser der stoßenden Moleküle berechnet. Dazu hat man nur den Zahlwert von x zu dividieren durch $4\sqrt{2R\pi} \cdot A \cdot \sqrt{\frac{M+M'}{MM'}}$ und aus dem Quotienten die Wurzel zu ziehen. Da die Theorie richtig ist, so ergeben sich Zahlen in der Gegend von 10^{-8} cm. Man kann also auf diesem neuen Weg Moleküldurchmesser bestimmen, und recht genau.

Tabelle 3.

Berechnung von Moleküldurchmessern aus Reaktionsgeschwindigkeiten.

Molekülpaar	Abstand der Mittelpunkte	q_0 Maxim. gef.	ber.
HJ - HJ	$6,15 \cdot 10^{-8}$ cm	47276	Mittel: 44044
H_2 - J_2	$3,66 \cdot 10^{-8}$ cm	52838	„ 39500
N_2O - N_2O	$12,3 \cdot 10^{-8}$ cm	—	—
O_3 - O_3	$11,5 \cdot 10^{-8}$ cm	—	—
		q_0 Maxim. gef.	aus s ber.
HJ - O_2	$0,82 \cdot 10^{-8}$ cm	25504	28670
N_2 - O_2	$0,41 \cdot 10^{-8}$ cm	86027	102600
NO - NO	$0,24 \cdot 10^{-8}$ cm	62677	76200

Die Bestätigung der Formel am besten untersuchten Beispiel, der Umlagerung des Jodwasserstoffs, könnte nicht schlagender sein.

Die Umlagerung von N_2O sowohl, wie die von O_3 ist nachgewiesenermaßen etwas durch Nebenreaktionen getrübt. Daher sind diese Zahlen, obwohl noch immer gut, sicher weniger genau. Aus der für Ozon geht zugleich hervor, daß die für es gefundene Geschwindigkeitskonstante nicht, wie ST. JAHN vermutete, in Wirk-

lichkeit die Dimension l/Zeit haben kann. Das übergelagerte Gleichgewicht $\text{O}_3 = \text{O}_2 + \text{O}$ kann also mindestens nicht allein die Reaktion trüben. Das wird weiter unten durch die Formel für die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung noch überzeugender werden.

Die HJ-Oxydation und die NO-Umlagerung sind alle drei nachgewiesenermaßen durch Wandreaktionen getrübt. Das beweist auch die Inkonstanz von q_0 , das auch in den beiden leichter untersuchbaren Fällen $2\text{NO} \rightarrow$ und $\text{HJ} + \text{O}_2 \rightarrow$ mit der Temperatur schnell steigt. Daß dieser Gang herrührt von der wachsenden Herrschaft der Gasreaktion gegenüber der Wandreaktion, ist mehrfach erwiesen, am ausführlichsten wohl an der HELMERSchen HJ-Autoxydation. Man hat die q_0 nur um geringe, in den Fehlergrenzen liegende Beträge zu erhöhen, um auch in diesen drei Fällen $2-4 \text{ mal } 10^{-8} \text{ cm}$ zu erhalten. Die so berechneten Maxima von q_0 , also die wahren q_0 sind unter „aus s ber.“ neben den gefundenen Maxima zum Vergleich beigeschrieben.

Damit glaube ich den scharfen Beweis für Richtigkeit und Vollständigkeit meines Ausdrucks für die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung erbracht zu haben.

3. Die Vorausberechnung der Reaktionsgeschwindigkeit erster Ordnung.

Wir betrachten zunächst nur Reaktionen erster Ordnung, die Gegenreaktionen von solchen zweiter Ordnung sind. Diese Beschränkung wird später aufgehoben. Da wir die Temperaturfunktion bereits kennen, so ist nur noch die Frage nach der Größe der Konstante, also der kinetischen Integrationskonstante solcher Reaktionen zu lösen. An Geschwindigkeitsmessungen erster Ordnung wird man freilich die so gewonnene Formel nicht unmittelbar prüfen können, weil bis heute keine Reaktion erster Ordnung in Gasen bekannt ist. Aber man kann sie prüfen an Gleichgewichten, deren Gleichgewichtskonstante aus einer Geschwindigkeitskonstante erster und einer zweiten Ordnung zusammengesetzt ist. Die Gleichgewichtskonstanten binärer Zerfälle beweisen, daß der Zahlwert der gesuchten Integrationskonstante sich von 10^{12} rez. Sekunden nicht wesentlich entfernen kann. Das sind so enge Rahmenbedingungen, daß man nicht mehr viel Wahl hat im molekulartheoretischen Bild für einen binären Zerfall. Die Zahl 10^{12} ist von der Dimension einer Schwingungszahl oder Stoßzahl. Sie liegt den infraroten Schwingungszahlen nahe.

Offenbar muß, wie bei Reaktionen zweiter Ordnung, eine Mindestenergie im Molekül aufgebracht werden, damit die beiden Teile auseinander gehen können. Sie bringt hier anziehende Kräfte zum Ausdruck. Die Fähigkeit, diesen anziehenden Kräften entgegen zu wirken, muß mit der Temperatur in einem Maß steigen, das bei hohen Temperaturen nicht, wie bei den Reaktionen zweiter Ordnung der \sqrt{T} proportional bleibt. Sonst wäre der nachgewiesene immer steigende Zerfall nicht zu verstehen. Vor der Exponentiellen muß also eine mit T stärker steigende Funktion von T stehen.

Die Thermodynamik beweist, daß die Geschwindigkeit der Reaktionen erster Ordnung T^2 proportional steigen muß, ferner proportional $e^{-\frac{q_0'}{RT}}$

Erst durch diese Auffindung der richtigen Temperaturfunktion ist hier eine Vergleichbarkeit mit der Erfahrung erzielt worden. Denn erst jetzt kann man sie eliminieren und damit zu einem konstanten Faktor kommen, dem wirklich eine faßbare physikalische Deutung zugrunde legbar ist.

Wir haben also noch eine Konstante von der Dimension einer reziproken Zeit zu bestimmen. Betrachten wir die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung, also die der Gegenreaktion, so sehen wir darin ein Glied, das von der Art der Spaltung unabhängig nur die Summe der reagierenden Massen ausdrückt, nämlich den Radikanden in $\sqrt{M_1 + M_2}$. Es steht zu erwarten, daß diese Größe auch in der Gegenreaktion vorkommt, wie überhaupt eine gewisse Symmetrie die Gleichungen kennzeichnen wird. Hat sich der Ausdruck für die Vereinigung als einfach erwiesen, so wird der für die Trennung nicht viel anders sein können.

Daher bilden wir eine Vorstellung, die tunlichst das Abbild derjenigen ist, die sich für die bimolekulare Reaktion bestätigt hat. Wir können einen neuen Gedanken nicht entbehren, denn nichts kann jetzt weiter helfen, als eine Hypothese über die intramolekularen Geschehnisse. Sie muß ganz allgemein anwendbar sein. Das kann sie nur, wenn sie einfach ist und zu einfacher Form der Gleichung führt. Sie muß der chemischen Vorstellungswelt entnommen sein, denn nur dann wird sie sich bewähren, wie unsere bisherigen neuen Grundlagen (Aktivierungswärme, eine Präzisierung des status nascens; Additivität von $C_v - 3/2 R$, eine chemische Auffassung der inneren Energie). Die Chemie hat längst den Begriff gebildet, den wir jetzt einführen. Der ganzen Strukturchemie liegt

er zu Grund. Der Begriff der „näheren“ Bestandteile. Wir heben die Analogie zu dem Bild der zweiten Ordnung hervor.

Bei dieser stoßen die Moleküle oft erfolglos zusammen und zwar eine bestimmte Anzahl Male in der Zeiteinheit.

Ebenso nehmen wir jetzt an, daß die vereinten Molekülteile oft erfolglos sich zu trennen suchen, gleichfalls eine bestimmte Zahl von Malen in der Zeiteinheit.

Der intermolekularen Stoßzahl setzen wir symmetrisch die intramolekulare entgegen.

Bei der ersteren reicht die Energie häufig nicht zur Vereinigung, bei der letzteren nicht zur Trennung derselben Bestandteile.

Damit ist die Frage gestellt: Wie oft stoßen die zwei Teile vom Molekulargewicht M und M' pro Zeiteinheit intramolekular zusammen? Die einfache Hypothese, die im ganzen Gebiet zu quantitativer Übereinstimmung mit der Erfahrung führt, besteht darin, daß man die Stoßzahl eng gelagerter Moleküle bestimmt und sie als maßgebend ansieht.

Das Volumen ist hier konstant, es ist das des ganzen Moleküls, also $= \pi s^3/6$. Im übrigen gleicht die Formel, die BOLTZMANN für diesen Fall eng gelagerter Moleküle abgeleitet hat, der für die gewöhnliche Zweierstoßzahl:

$$\frac{12 \cdot s^2 \cdot \beta}{s'^3} \cdot \sqrt{\frac{2R}{\pi}} \cdot \sqrt{\frac{M+M'}{MM'}} \sqrt{T}. \quad (12)$$

Darin ist β eine aus der VAN DER WAALSSchen Theorie stammende Größe, die Vorstellungen über das Verhältnis der meßbaren zur wahren Dichte ausdrückt. Wir setzen β einfach gleich 1, weil die Moleküldurchmesser uns viel zu wenig genau bekannt sind, als daß wir daneben β heute schon mit Sicherheit an Hand dieser Gleichung nachweisen könnten. Das nachfolgende Zahlenmaterial beweist dies.

Zieht man die konstanten Faktoren zusammen und wertet sie aus, so erhält man: durch Vereinigung mit der richtigen und vollständigen Temperaturfunktion

$$8.72 \cdot 10^4 \cdot \frac{s^2}{s'^3} \cdot \sqrt{\frac{M+M'}{MM'}} \cdot T^2 \cdot e^{-\frac{q_0'}{RT}} = k_1. \quad (13)$$

Dieser Ausdruck wird dem ganzen heute bekannten Erfahrungsmaterial gerecht. Das vermutete Glied $\sqrt{M+M'}$ ist jetzt in der Tat in der Formel enthalten. Daß die Massen $M \cdot M'$ darin vorkommen, bedeutet keine prädisponierende Verwandtschaft,

denn irgendwelche nur die freien Molekülararten M und M' kennzeichnenden Eigenschaften (z. B. spezifische Wärme) kommen nicht darin vor. Eine gewisse Selbständigkeit der Massen der Teile in den Molekülen ist ja längst nachgewiesen. Nur diese Vorstellung scheint mir auch zu erlauben, das Bild ohne jede Zusatzannahme oder sonstige Schwierigkeit auf monomolekulare Umlagerungen: Isomerisationen zu beziehen.

Nicht nur dem Zahlwert, ebenso der Bedeutung nach kommt Gl. (13) somit zweifellos dem wahren Sachverhalt sehr nahe.

Wir bestätigen sie zuerst an Gleichgewichten, dann an Reaktionsgeschwindigkeiten.

Die Integrationskonstante aller chemischen Gasgleichgewichte enthält nur die Moleküldurchmesser und die Zahlenfaktoren aus Gl. (9) und (13). Damit ist sie für alle berechenbar, sobald man die Moleküldurchmesser kennt. Da letztere aber größenordnungsweise bekannt sind, so auch die Integrationskonstanten.

Jedes binäre Zerfallsgleichgewicht hat die Konstante I , definiert durch die Gleichung:

$$s'^3 = \frac{1.546 \cdot 10^{-24}}{10^1} \cdot \quad (14)$$

M. a. W. die chemische Konstante jedes binären Zerfallsgleichgewichts erlaubt in einfachster Weise den Durchmesser des zerfallenden Moleküls zu berechnen.

Tabelle 4.

Berechnung von Moleküldurchmessern aus binären Zerfallsgleichgewichten.

Zerfall	I in Mol/ccm	s	$\sqrt[3]{M}$
$2 \text{ H} = \text{H}_2$	-2,18	$6,16 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$	
$2 \text{ J} = \text{J}_2$	-2,206	6,29	6,34
$2 \text{ Cl} = \text{Cl}_2$	-1,71	4,29	4,14
$2 \text{ NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$	-1,039	2,86	4,51
$2 \text{ CH}_3\text{COOH} = (\text{CH}_3\text{COOH})_2$	-0,53 (?)	1,10	
$\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$	-2,40	20.—	
$\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{SO}_2\text{Cl}_2$	-2,2	16,5	
$\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 = \text{PCl}_5$	+0,73 (?)	2,36	
$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$	-2,094	12,3	

Weniger sicher, wegen Übereinanderlagerung verschiedener Gleichgewichte sind die Konstanten der folgenden Zerfälle. Die für S_2 , aus Explosionsmessungen abgeleitet, ist sicher ganz unrichtig.

$2 \text{ As} = \text{As}_2$	- 5,18	61,6
$2 \text{ P} = \text{P}_2$	- 5,30	67,5
$2 \text{ P}_2 = \text{P}_4$	- 5,89	106.—
$2 \text{ As}_2 = \text{As}_4$	- 7,57	405.—
$2 \text{ S} = \text{S}_2$	+ 5,3	0,0

Die (abgesehen wohl von PCl_5 und $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$) sehr sicheren Zahlen im ersten Teil der Tabelle stimmen zu den Werten, die man für die Molekülgrößen erwarten muß. Die Zahlen für SO_2Cl_2 , COCl_2 , H_2SO_4 sind wegen der Unvollkommenheit der Gase, die I zu klein macht, jedenfalls noch zu groß. Besonders seien die Zahlen für das genau untersuchte J_2 und N_2O_4 hervorgehoben, die sehr genau da liegen, wo sie liegen müssen. Sehr vorteilhaft ist es, daß der Fehler in der Bestimmung der Gleichgewichtskonstante auf nur $1/3$ verkleinert in den Moleküldurchmesser eingeht. Dieser wird also recht genau gefunden.

In den Zahlen ist nirgends ein Hinweis auf ein merkliches β enthalten. β müßte größer als 1 sein und muß s vergrößern. Statt dessen stimmen die Zahlen so vollkommen auf die zu erwartende Größe, wie nur irgend möglich. Daß die Proportionalität zu $\sqrt[3]{M}$ nicht genau stimmt, kann nicht wundernehmen. Denn die Moleküle haben nicht etwa konstante Dichte. Man macht nur häufig diese vereinfachende Annahme.

Hinsichtlich der Abweichungen der s beachte man, daß man aus undefinierten Gleichgewichtsmessungen sehr viel öfter leidlich „Gleichgewichtskonstante“ berechnen kann, als Geschwindigkeitskonstante aus undefinierten Geschwindigkeiten. Deshalb wiegen meines Erachtens gute Geschwindigkeitskonstante viel schwerer. Deshalb lege ich auch auf die gutstimmenden s bei den Geschwindigkeiten weit größeren Wert.

4. Die Vorausberechnung der Reaktionsgeschwindigkeit höherer Ordnung. Führte das Additivitätsgesetz von $C_v - 3/2 R$ zur allgemeinen Benutzbarkeit der Gleichgewichts-isochores und ließ so alle Stoffkonstanten, außer der Wärmetönung entbehren, führte unsere Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit weiter zu dem Ausdruck für die Geschwindigkeitsisochore der Reaktionen erster und zweiter Ordnung, und zur Kenntnis der Integrationskonstante der letzteren, sowie der aller binären Umlagerungsgleichgewichte, endlich die Hypothese der intramolekularen Periode zur Integrationskonstante der Reaktionen erster Ordnung und damit auch zu der aller binären Zerfallsgleichgewichte, so hat das Ex-

periment auch den Weg gewiesen zu den Reaktionen und Gleichgewichten aller höheren Ordnungen.

Die Grundformel meiner Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit forderte nämlich, zum Teil einfach auf einer sehr starken Verallgemeinerung empirischen Befunds und auf dem Mangel an Gegenständen fußend, die ungefähre Gleichheit der kinetischen Integrationskonstante κ für Reaktionen beliebig höherer Ordnung. Nun lagen aber zur Zeit dieser Aufstellung erst Gasreaktionen zweiter Ordnung vor, aber noch keine von der dritten Ordnung, für die Betrag und Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeit bekannt gewesen wäre. Die erste derartige Untersuchung habe ich deshalb selbst unternommen und vor zwei Jahren die von Herrn Kiss bei $T = 291$ gemessene NOCl-Bildung in einem weiten Gebiet auf ihren Temperaturkoeffizienten durchgemessen. Darüber ist in dieser Zeitschrift berichtet worden. Die sehr zahlreichen Messungen haben meine Formel im tieferen Teil des Temperaturgebiets vorzüglich bestätigt. Über die höheren Temperaturen s. w. u. Das Hauptergebnis war, daß der Zahlwert der Konstante nahe den vorausgesagten Zahlwert, nämlich 10^{36} Mol/ccm, sec hatte.

Auf diesem Ergebnis fußend, habe ich den Stoßdauersatz aufgestellt, der zur Zeit einzig im Stande ist, die ungefähre Identität der Konstante für alle Reaktionsordnungen begreiflich zu machen; er sagt:

Wenn zwei Moleküle in einem idealen Gas zusammenstoßen, so geschieht entweder beim Stoß nichts und dann dauert er nur äußerst kurze Zeit. Oder er dauert mindestens eine Zeit von der Größenordnung der stoßfreien Zeit, dann hat chemische Vereinigung stattgefunden, wenn auch allenfalls nur für diese Zeit.

Nach diesem Satz sind „höhere“ Stöße, also solche zu 3, 4 und mehr faktisch immer nur Zweierstöße, aber von aneinandergehefteten, chemisch gebundenen Molekülen. Oder m. a. W:

In idealen Gasen sind neben den Stößen zu zweien alle anderen Stöße zu vernachlässigen für den chemischen Befund.

Danach gibt es in solchen Gasen überhaupt nur Reaktionen echt erster und echt zweiter Ordnung und alle polymolekularen sind nur pseudopolymolekular. Der Satz erlaubt, die NOCl-Bildung im Einklang mit der Erfahrung zu berechnen, macht die ungefähre Gleichheit der nach der alten Formel berechneten Konstanten κ sofort allgemein begreiflich und hat bei allen Gleichgewichten und

Tabelle 5.

Berechnung mittlerer Moleküldurchmesser aus verwickelteren Gleichgewichten.

Gleichgewicht	log I Mol/ccm	s-Mittel	Durchmesser der Moleküle Bedeutung von s
$3S_2 = S_6$	-5.42	$9.3 \cdot 10^{-8}$	$\sqrt{(S_4)(S_6)}$
$3Se_2 = Se_6$	-8.17	26.8	$\sqrt{(Se_4)(Se_6)}$
$4S_6 = 3S_8$	-0.85	2.22	$((S_{12})^3 : (S_{10})^3 \cdot (S_{8-16})^2)^{1/2}$
$4HCl + O_2 = 2H_2O + 2Cl_2$	-2.14	5.60	$\frac{(HClO_2)(H_2Cl_2O_2)(H_3Cl_3O_3)}{(H_4Cl_4O_4)(H_4O_4)} \left(\frac{H_4Cl_4O_4 - Cl_2}{H_2Cl_3O_3 - HCl} \right)^2$
$3H_2 + N_2 = 2NH_3$	-7.8 (ungenau)	30	$\sqrt[3]{(N_2H_2)(N_2H_4)} \cdot \sqrt[3]{\frac{(NH_3)}{(N_2H_4 - H_2)}}$
$2H_2 + O_2 = 2H_2O$	-4.50 (?) ¹⁾	28.2 (?) ¹⁾	$(H_2O_2) \cdot \frac{(H_2O_2 - H_2)}{(H_2O)}$
$2H_2 + S_2 = 2H_2S$	-5.68	63.0	$(H_2S_2) \cdot \frac{(H_2S_2 - H_2)}{(H_2S)}$
$2NO + O_2 = 2NO_2$	-1.38	2.19	$(NO_3) \cdot \frac{(NO_3 - NO)}{(NO_2)} \left(\text{oder } (NO)_2 \cdot \frac{((NO)_2 - O_2)}{(NO_2)} \right)$
$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$	-1.05	2.57	$(SO_4) \cdot \frac{(SO_4 - O_2S)}{(SO_3)} \left(\text{oder } (SO_2)_2 \cdot \frac{((SO_2)_2 - (O_2))}{(SO_3)} \right)$
$2CO + O_2 = 2CO_2$	$\left\{ \begin{array}{l} +1.47 (?) \\ -1.0 \end{array} \right.$	0.25 1.66	$(CO_3) \cdot \frac{(CO_3 - CO)}{(CO_2)} \left(\text{oder } (CO)_2 \cdot \frac{((CO)_2 - (O_2))}{(CO_2)} \right)$
$2NO + Cl_2 = 2NOCl$	+1.6 (falsch)	0.32 ²⁾	$(NOCl_2 - NO) \cdot \frac{(NOCl_2 - NO)}{(NOCl)} \left(\text{oder } (NO)_2 \cdot \frac{((NO)_2 - (Cl_2))}{(NOCl)} \right)$
$3O_2 = 2O_3$	-9.78(??) ca. 2064 (?) ¹⁾		$(O_4) \cdot \frac{(O_4 - O_2)}{(O_3)}$

1) Über Wasserdampf- und Ozon-Dissoziation vgl. den später erscheinenden Hinweis, daß die Konstanten vorliegender Tabelle dafür wohl unrichtig sind. Knallgas- und Ozon-Kette stimmen vielmehr vortrefflich zu der hier vorgetragenen Theorie. (Boses und JAHNS Werte.)

2) Vgl. eine demnächst erscheinende Abhandlung von TRAUTZ und WACHENHEIM, worin der Beweis für die gänzliche Unrichtigkeit der von BRINER und PYLKOFF gemessenen Bildungswärme von NOCl und damit auch der Konstante + 1.6 geführt wird. (Anmerkungen bei der Korrektur. 29. Mai 1916.)

Reaktionsgeschwindigkeiten, wie vorliegende Abhandlung zeigt, ausnahmslos sich bewährt. Er allein erlaubt zur Zeit, auch alle verwickelteren Gleichgewichte und Reaktionsgeschwindigkeiten mit den beiden oben entwickelten Gleichungen für die Isochore erster und zweiter Ordnung zu berechnen. Damit ist die Frage nach der Form der Temperaturabhängigkeit und der Größe des konstanten Teils in jeder Reaktionsgeschwindigkeit, ferner die Frage nach allen Integrationskonstanten der chemischen Gasgleichgewichte in allgemein praktisch anwendbarer Form beantwortet.

Wir bestätigen unsere Sätze im folgenden, zuerst an den Gleichgewichten, dann an den Reaktionsgeschwindigkeiten.

In der Kolumne Bedeutung von s stehen die chemischen Symbole an Stelle der Durchmesser der angenommenen Moleküle. Verschiedene Annahmen über die Zwischenstoffe können nichts ausmachen. Denn die Moleküldurchmesser der verschiedenen in Frage kommenden Zwischenstoffe müssen ähnliche Größe haben und thermodynamisch folgt, daß die Moleküldurchmesser solche Beziehungen untereinander haben müssen, daß dieselbe Integrationskonstante I des Gleichgewichts herauskommt, einerlei, welche Zwischenstufe man annimmt. Darauf wird später a. a. O. im einzelnen eingegangen werden. Die nahe Übereinstimmung der auf den verschiedenen Wegen berechneten s ist ein neuer Beweis für die Richtigkeit unserer Ansätze und ein neuer Weg, um Beziehungen der Durchmesser verschiedener Moleküle untereinander an Hand der Konstanz von I aufzustellen.

Die ersten drei Zahlen in Tabelle 5 nämlich sind wohl nahe richtig. Die vierte sehr „verwischt“, aber nicht unwahrscheinlich, I hier nur mäßig genau. Das I für NH_3 bestimmt noch sehr unsicher, da aus den gemessenen Konstanten eine inkonstante und zu kleine Wärmetönung erfließt. Die wahre Wärmetönung läßt ein kleineres I erwarten, was zu einem kleineren s führen und es so berichtigen würde. Der Zerfall von H_2O ist mit der Unsicherheit der Messungen bei hohen Temperaturen, der von H_2S noch mit der Molekülgröße des Schwefels behaftet. Von beidem frei sind die klassischen Messungen an NO_2 und SO_3 , die am besten stimmen. Der CO_2 -Zerfall, schwer zu messen wegen der hohen Temperatur und Verbindungsfähigkeit des C, belegt diese Schwierigkeit durch die Verschiedenheit der aus den Messungen

verschiedener Forscher berechneten Konstanten. Der von NOCl ist bei den Temperaturen, wo er merklich ist, etwas gestört. Diese Störungen werden zurzeit untersucht. Die Zahl für Ozon, die aus Messungen der E.M.K. abgeleitet, auch sonst nie stimmte, tut es auch hier nicht. So bleibt alles in allem wieder das Ergebnis, daß die Messungen, die den wenigsten Irrtümern auch hinsichtlich der Deutung ausgesetzt sind, zu der Formel so gut passen, wie die Messungen in Tabelle 3 und 4.

Hat so der Stoßdauersatz die Berechnung dieser Konstanten ermöglicht, so weist er zugleich nachdrücklich hin auf die Notwendigkeit der Zwischenprodukte zu ausreichend schnellen Ablauf der Reaktion. Damit aber auch auf die Gefahr, daß man bei Messungen, etwa manometrischer Art, von der Anwesenheit merklicher Mengen Zwischenstoff nicht genügend Kenntnis nimmt und die eingetretene Kontraktion z. B. ohne weiteres nur auf das angenommene Endprodukt schiebt. Es ist doch sehr auffallend, daß die Berechnung der binären Zerfallsgleichgewichte $a + b = ab$ fast ausnahmslos gut zu unserer Formel stimmt, während bei den verwickelteren Gleichgewichten die Schwankungen regelloser und größer sind. Das legt den Gedanken teilweise irrtümlicher chemischer Deutungen recht nahe. Bedenkt man, daß ein Unterschied von drei in der Integrationskonstante den Moleküldurchmesser um das zehnfache ändert, so sieht man, wie genau man die Integrationskonstanten wird berechnen können, wenn die Konstante erster Ordnung genau ihrem Zahlwert nach bekannt ist. Aus den unregelmäßigen Schwankungen um einen einleuchtenden Mittelwert kann man meines Erachtens nicht sicher auf einen anderen, als den hier benutzten Zahlwert der kinetischen Integrationskonstante erster Ordnung schließen.

Daß unsere Grundlagen: Additivitätsgesetz von $C_v - 3/2 R$, Stoßdauersatz und Ausdruck für die intramolekulare Stoßzahl auch noch schärferer Prüfung standhalten, mag jetzt an zwei Reaktionen mit übergelagerten Gleichgewichten gezeigt werden: Der HBr-Bildung, die die Herren BODENSTEIN und LIND untersucht haben und der NOCl-Bildung, die von Herrn KISS untersucht worden ist und später von mir, dann auf meine Veranlassung hin nochmals durch Fräulein WACHENHEIM. Die letztere Reaktion ist wohl diejenige, über deren Temperaturkoeffizienten wir die ausführlichsten Grundlagen haben. Die folgende Tabelle zeigt, daß sie

unseren Formeln mit ganz der gleichen vollkommenen Strenge sich fügt, wie die bekannten Messungen von Herrn BODENSTEIN am Jodwasserstoff.

Die Bromwasserstoffbildung ist ein wenig getrübt durch eine noch unerklärte verzögernde Wirkung des HBr und offenbar sind deshalb auch schon die Anfangswerte der Reaktionsgeschwindigkeit, die hier ausschließlich der Berechnung zugrunde liegen, ein wenig zu klein. Aber durch unsere Berechnung dürfte der Beweis erbracht sein, daß es sich wirklich primär nur um Vereinigung von H_2 mit Br handelt.

Tabelle 6.

Bestätigung des Ausdrucks für die Reaktionen erster Ordnung an Reaktionen mit übergelagerten Gleichgewichten.

1. $H_2 + Br \rightarrow$

T	$q_0 - Q_0/2$	T	$\log x$
574,4 – 550,6	45314	574,4	16,0787
524,5	41910	550,6	16,0274
498,8	42415	524,5	16,0892
550,6 – 524,5	39073	488,8	16,0661
498,8	41262	Mittel	16,0654
524,5 – 498,8	43225	Mittel	$1,163 \cdot 10^{16}$ Mol/ccm, sec.
Mittel 42200 cal			

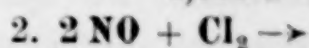
$\log x = \log k + \frac{q_0 - Q_0/2}{T} + 0,25 \log T$; Maximum von $(q_0 + Q_0/2)$ 45314 cal. Daraus folgt $x = 1,838 \cdot 10^{17}$. Das simultane Gleichgewicht in der Reaktion ist $\frac{(Br)^2}{(Br_2)} = K$.

Der Temperaturgang ist richtig, x jedoch etwas zu klein infolge der Verzögerung durch HBr, die bei den Messungen noch unaufgeklärt blieb.

Setzt man die Aktivierungswärme der Bromatome praktisch gleich Null, so wird die der Brommoleküle gleich rund 66 000 cal. Dann folgt aus einer Überschlagsrechnung mit der Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung, daß bei 574,4 das Zerfallsgleichgewicht bei Abwesenheit der Gegenreaktion sicher unmeßbar schnell erreicht wird, daß aber seine Einstellung bei $T = 498,8$ in die Größenordnung einer Sekunde rückt, also bei Anwesenheit der Gegenreaktion nahe unter dieser Temperatur der Reaktion zwischen H_2 und Br merklich verzögern muß.

Tabelle 7.

$$\log x = \log k + \frac{q_0 - Q_0}{4,573 T} + \log T$$



$T_2 - T_1$	$q_0 - Q_0$	T	$\log x$
282,6 - 281,7	11118,9	281,7	14,7954
284,4 - 282,6	2559,4	282,6	8082
291 - 284,4	5356,4	284,4	8032
333,4 - 291	5131,3	291	7994
355,1 - 333,4	6828,6	333,4	7306
365,2 - 355,1	6236,0	355,1	6698
374,7 - 365,2	6815,8	365,2	6752
386,2 - 374,7	2351,9	374,7	6898
401,4 - 386,2	2664,4	386,2	6289
419,3 - 401,4	8106,2	401,4	7307
419,7 - 419,3	86472.	419,3	7830
441,6 - 419,7	5555,7	419,7	8230
451,1 - 441,6	7492,5	441,6	8154
473,9 - 451,1	- 233,4	451,1	8324
505,8 - 473,9	17204.	473,9	6415
528,4 - 505,8	9357,0	505,8	9730
566,4 - 528,4	7024,1	528,4	15,0476
		566,4	1464

Als simultanes Gleichgewicht wird angenommen $\frac{(\text{NO})(\text{Cl}_2)}{(\text{NOCl}_2)} = K$ oder $\frac{(\text{NO})^2}{(\text{NO})_2} = K$. Als Mittel von $q_0 - Q_0$ wird 5854 cal angenommen. Die letzten vier Zahlen und die siebente vom Ende an sind wegen ihrer Unsicherheit nicht benutzt. Ins Mittel von x sind nur die drei letzten Zahlen nicht einbezogen. Mittel $x = 5,60 \cdot 10^{14} \frac{\text{Mol}}{\text{ccm, sec}}$ aus $\log x = 14,7484$. Die ausgezeichnete Konstanz von $q_0 - Q_0$ und x beweist die Einheitlichkeit der Reaktion und Richtigkeit der Formel.

Tabelle 7.

Berechnung mittlerer Moleküldurchmesser aus Reaktionsgeschwindigkeiten mit übergelagerten Gleichgewichten.

Reaktion	$q_0 - Q_0/2$	s -Mittel	Bedeutung von s -Mittel
H ₂ + Br	45304 (Maxim.)	$3.18 \cdot 10^{-8}$ cm	$\sqrt[7]{s_{\text{H}_2 - \text{Br}}^4 \cdot s_{\text{Br}_2}^3}$
2 NO + Cl ₂	$q_0 - Q_0$ 5854 (Mittel)	$3.455 \cdot 10^{-8}$ cm	$\sqrt[5]{s_{\text{NOCl}_2}^3 \cdot s_{\text{NOCl}_2 - \text{NO}}^2}$

Es bedarf kaum des Hinweises, daß Wurzeln aus Ausdrücken, worin Quotienten von Moleküldurchmessern vorkommen, weiter schwanken werden um den typischen Wert $4 \cdot 10^{-8}$ cm, als dies beim bloßen Vorkommen von Produkten der Fall ist. Deshalb stimmen die guten und definierten Messungen von Reaktionsgeschwindigkeiten auch dann am besten, wenn sie auch noch Gleich-

gewichte enthalten, falls sie nur Produkte von Durchmessern enthalten. Deshalb auch werden die Zahlen bei den Gleichgewichten größere Schwankungen aufweisen, wo Quotienten darin vorkommen und das sind fast alle. Außerdem sind Geschwindigkeiten, wenn man überhaupt Konstante bekommt, definierter.

Es ist jetzt leicht, den Temperaturkoeffizienten einer Geschwindigkeit vorauszuberechnen, falls man ihren Absolutbetrag bei einer Temperatur kennt. Schon bei der Reaktion $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow$ habe ich dies im Januar 1914 mit der früheren Formel, worin $10^{35} = \alpha$ und noch das NERNSTSche Theorem vorkam, mit Erfolg ausführen können. Die neuen Formeln erlauben dasselbe und haben dabei den Vorzug, gar keine Annahmen über die innere Energie zu erfordern. Sie sind also sehr streng prüfbar. Wir wollen deshalb an Hand der Messung der Geschwindigkeitskonstante für $T = 293$ bei der Reaktion: $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow$

die LUNGE und BERL ausgeführt haben, den Temperaturkoeffizienten der Reaktion berechnen. Das ist zugleich nützlich zur Erläuterung der praktischen Benutzung meiner Formeln selbst in verwickelteren Fällen.

Aus dem gegebenen Zahlwert 11,2 berechnet man durch Reduktion auf Mol/ccm $6,48 \cdot 10^7$ rez. (Mol/ccm)² sec. Dieser Wert ist zu verdreifachen, weil je drei Moleküle auf einmal umgesetzt werden. Damit erhält man

$$k_{293} = 1,94 \cdot 10^8 \text{ rez. sec (Mol/ccm)}^2$$

Das ist also nicht viel größer, als die Konstante für NOCl-Bildung,

Die Konstante für $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow$ kann folgende Form haben:

1. Zwischenbildung von NO_3

$$\frac{1,5 \cdot 5,64 \cdot 10^{28} \cdot \sqrt{\frac{(\text{N}_2\text{O}_4)}{(\text{NO}_3)(\text{NO})}} \cdot s \cdot \sigma^3}{1,546 \cdot 10^{-24}} = 2 \cdot 3513 \cdot 10^{14} = \alpha \text{ Mol/ccm/sec.} \quad (17)$$

2. Zwischenbildung von $(\text{NO})_2$.

$$\frac{1,5 \cdot 5,64 \cdot 10^{28} \cdot \sqrt{\frac{(\text{N}_2\text{O}_4)}{(\text{NO})_2(\text{O})_2}} \cdot s'^2 \cdot \sigma^3}{1,546 \cdot 10^{-24}} = 2 \cdot 3208 \cdot 10^{14} = \alpha \text{ Mol/ccm/sec.} \quad (18)$$

Man kann also wegen der Ähnlichkeit der Zahlen [hätten wir genaue s eingesetzt, so müßten die α streng gleich sein] aus α nicht

schließen, welcher Zwischenstoff gebildet wird. Umgekehrt aber und das ist vorteilhaft, ist die Annahme über den Zwischenstoff, der das simultane Gleichgewicht bestimmt, ohne Einfluß aufs Ergebnis. Ja, gäbe es merklich echte Dreierstöße in idealen Gasen, so müßten diese aus thermodynamischen Gründen genau die obigen Gesetze (18) bzw. (19) befolgen.¹

Die Moleküldurchmesser sind geschätzt in folgender Weise:

Die Zahl $3,455 \cdot 10^{-8}$ cm, die bei der NOCl-Bildung gefunden wurde, ist wahrscheinlich recht genau. Denn die Messungen sind zahlreich und die daraus berechneten Konstanten ausgezeichnet gangfrei. Da man die mittlere Dichte (s. o.) der Masse in den Molekülen in der Hauptsache als gleich ansieht, so werden im allgemeinen Moleküle kleinerer Masse als kleiner angesehen und im allgemeinen auch so befunden. Die Durchmesser werden sich etwa wie die dritten Wurzeln aus den Molekulargewichten verhalten. Handelt es sich bei NOCl-Bildung um den Durchmesser von $(\text{NO})_2$ oder NOCl_2 oder NOCl, so bei der NO_2 -Bildung um den von NO_3 oder NO_2 . Im letzteren Fall findet man danach einen um rund 12 % kleineren Durchmesser. Deshalb wurde er für die Moleküle der NO-Bildung zu $3,14 \cdot 10^{-8}$ angesetzt.

Die Geschwindigkeitskonstante hat bei der Reaktion $2 \text{NO} + \text{O}_2$ die Form:

$$\log k = \log \kappa - \frac{(q_0 - Q_0)}{4,573 \cdot T} - \log T \quad (19)$$

Setzt man die Werte ein und $\log \kappa = 14,36847$, so ergibt sich:

$$q_0 - Q_0 = 4842 \text{ cal} \quad (20)$$

Danach kann man voraussagen, daß die Geschwindigkeit dieser Reaktion sehr genau dargestellt sein wird durch die Gleichung:

$$\log k = 14,3685 - \frac{1059}{T} - \log T \quad (21)$$

Herr BODENSTEIN hat diese Reaktion in Bearbeitung und man darf mit voller Bestimmtheit erwarten, daß seine Ergebnisse sehr nahe durch diese Gleichung dargestellt sein werden.

¹ Sonst würde das Massenwirkungsgesetz für höhere Ordnung mindestens stellenweise grundsätzlich versagen. Man kann rein formal somit den Stoßdauersatz auch als fiktiven Weg zur Form der Gesetze höherer Stöße ansehen.

Reaktionen erster und zweiter Ordnung steigen allgemein und immer mit der Temperatur. Sie haben kein Maximum der Geschwindigkeit.

Reaktionen erster Ordnung steigen unbegrenzt mit der Temperatur, bei sehr hohen Temperaturen ihrem Quadrat proportional.

Reaktionen zweiter Ordnung steigen unbegrenzt mit der Temperatur, bei sehr hohen Temperaturen der Wurzel aus T proportional.

In jeder von beiden Reaktionsklassen werden die Reaktionsgeschwindigkeiten mit steigender Temperatur einander immer ähnlicher, da die Aktivierungswärme immer einflußloser wird und nur der Einfluß der Molekülgröße übrig bleibt. Die Konzentration verschiedener zersetzbarer Molekülararten wird immer ähnlicher, immer weniger herrscht eine vor. Vor zwei Jahren war das Gesetz der Additivität der inneren Atomwärmen noch nicht bekannt. Deshalb war die damalige Einsetzung der Molarwärmen in die Geschwindigkeitskonstante unerläßlich, um Widerspruch gegen die Thermodynamik oder Kausalität zu vermeiden. Deshalb mußte auch die damalige Form der Einsetzung gewiß erscheinen. Und deshalb wieder mußte das Versagen der Formel auf falsche Deutung der gemessenen Geschwindigkeiten geschoben und durch störende Nebenreaktionen erklärt werden. Die Formel versagte für $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow$ oberhalb $T = 386$. Und oberhalb dieses Gebietes waren die Gleichgewichte nicht in Einklang zu bringen mit den Gesetzen der Thermodynamik, ja bereits nicht mit dem Massenwirkungsgesetz: ein Beweis, daß hier in der Tat Nebenreaktionen oder Verzögerungen usw. eintreten müssen. Ob sie zwar auch die Anfangsgeschwindigkeiten entstellen könnten, war damit nicht erwiesen. Auch hier entscheidet das Additivitätsgesetz nunmehr:

Seine Einsetzung und die dadurch mögliche Entfernung der inneren Energieen führt zu einer gangfreien Konstanz von $q_0 - Q_0$ von der tiefsten Temperatur ($T = 281,7$) bis etwa $T = 500$. Desgleichen wird, was wegen der Ausgleichung leichter zu übersehen, auch der $\log x$ konstant und zwar ganz ausgezeichnet konstant. Um aber auch durch die Konstanz dieser beiden Größen nicht getäuscht zu werden, veranlaßte ich Fräulein L. WACHENHEIM, die Gleichgewichte der NOCl -Bildung nochmals eingehend zu untersuchen und auch Vergleichs-Messungen

der Geschwindigkeit auszuführen. Die letzteren ergaben Zahlen, die mit meinen eigenen sehr gut übereinstimmten. Die Gleichgewichtsmessungen, worüber an anderer Stelle noch berichtet werden wird, haben bewiesen, daß bis $T = 500$ herauf bei so großen Verdünnungen, wie sie bei meinen Geschwindigkeitsmessungen benutzt wurden, nur NOCl gebildet wird, Störungen der Reaktionsgeschwindigkeit daher in diesem Gebiet durchaus nicht zu erwarten sind. Bei der jetzt außerordentlich großen Zahl unabhängiger Einzelwerte, die wir heute über Gleichgewichte und Reaktionsgeschwindigkeit der NOCl -Bildung besitzen, ist die Definiertheit des Ergebnisses sehr gut.

Den Schlußstein in dem Gebäude bildet der ausgezeichnete Wert $3,45 \cdot 10^{-8}$ cm für den Moleküldurchmesser.

Ob die gegebenen Formeln, wie es den Anschein hat, streng gelten für alle idealen Gase, ist eine Frage nach dem Quantitativen, deren Beantwortung von der nur langsam erreichbaren Häufung neuer Tatsachen abhängt.

Zusammenfassung.

1. Fußend allein auf den beiden Hauptsätzen der Thermodynamik, dem Gasgesetz $pv = nRT$, der klassischen Gastheorie, neu einführend nur

a) Das Gesetz von Additivität der inneren Atomwärmen $C_v = 3/2 R$.

b) Den Stoßdauersatz (Praktisch gibt es in Gasen nur echte Reaktionen erster und zweiter Ordnung).

c) Eine einfache Berechnung der intramolekularen Stoßzahl wurde der Ausdruck abgeleitet für die Integrationskonstante aller Gasgleichgewichte und Reaktionsgeschwindigkeiten.

2. Er wurde bestätigt an den Gleichgewichten, deren Integrationskonstanten in der vorhergehenden Abhandlung enthalten sind, dadurch, daß aus diesen letzteren nach einer einfachen Proportionalitätsgleichung die Moleküldurchmesser am Gleichgewicht beteiligter Stoffe berechnet wurden im Einklang mit der Erfahrung.

3. Er wurde an allen bisher gemessenen Gasreaktionsgeschwindigkeiten bestätigt durch

a) Gangfreie Konstanz der Konstanten $\alpha = \text{rund } 10^{12}$ Mol/ccm, sec darin.

b) Gangfreie Konstanz der Aktivierungswärmen q_0 darin.

3. Durch Berechnung von Moleküldurchmessern an den Reaktionen beteiligter Stoffe im Einklang mit den aus den Gleichgewichten berechneten und anderweit bekannten Zahlwerten für Moleküldurchmesser.

4. Die Größe der Aktivierungswärme, deren Theorie den Gegenstand einer weiteren Mitteilung bilden wird, wurde vorausgesagt für die Reaktionen $2\text{NO} + \text{O}_2$ auf Grund der von LUNGE und BERL angegebenen Geschwindigkeitskonstante für $T = 293$ und der Molekülgröße der reagierenden Stoffe. Man kann nach dieser Voraussage den Temperaturgang dieser Reaktion als bekannt ansehen.

5. Die Lehre von den chemischen Gleichgewichten und Reaktionsgeschwindigkeiten dürfte danach im wesentlichen nur noch der Kenntnis der beiden Stoffkonstanten: Aktivierungswärme und Moleküldurchmesser bedürfen. Form und Vorstellung sind einfach und durch die Einfachheit der wenigen grundlegenden Voraussetzungen bedingt.

Heidelberg, *Phys.-chem. Abteilung d. Chem. Univ.-Laboratoriums*,
den 14. April 1916.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. April 1916.

Über die Basizität der Unterphosphorsäure.

Von ILSE MÜLLER.

Mit 3 Figuren im Text.

Bereits PELLETIER¹ kannte zwei Säuren des Phosphors, l'acide phosphorique, heute Orthophosphorsäure genannt, und l'acide phosphoreux, von den späteren Chemikern meist als „PELLETIERSche Säure“ bezeichnet. Die Darstellung der letzteren beschreibt er folgendermaßen:

„Ich nehme ungefähr 40 Zylinder aus Phosphor, stecke jeden in eine kleine gläserne Röhre, deren unteres Ende in einen Trichter eingeschlossen ist und eine kleine Öffnung hat, um die kleinen Tropfen Säure durchzulassen, welche sich erzeugt. Der große Trichter, in dem all diese Röhren stecken, ruht auf einer Flasche; diese steht auf einem Teller, auf den ich Wasser gieße, um stets eine feuchte Luft zu haben. Ich bedecke den Apparat mit einer Glocke, um den Staub abzuhalten; durch diese Glocke geht ein kleines Rohr, durch das die äußere Luft hineintreten und die innere erneuern kann.“

Der Vorgang, der sich bei der Bildung der PELLETIERSchen Säure abspielt, wurde von BERZELIUS² folgendermaßen gedeutet: „Der Phosphor oxydiert sich langsam auf Kosten der Luft zu phosphoriger Säure, welche die Feuchtigkeit der Luft kondensiert, womit sie eine saure Flüssigkeit bildet, welche in die Flasche tropft. Anfangs ist diese Flüssigkeit nur phosphorige Säure, aber durch die beständige Berührung mit der Luft verwandelt sich ein Teil davon in Phosphorsäure.“ Versuche von DULONG und THÉNARD ergaben, daß die Oxydation stillsteht, ehe alle phosphorige Säure in Phosphorsäure übergeführt ist. Daraus folgerten sie, daß sie eine einzige Säure, die sie phosphatische Säure nannten, vor sich hätten. Ihre Ansicht wurde widerlegt durch PAGELS³; dieser stellte fest, daß in

¹ PELLETIER, *Ann. de Chim.* 14 (1792), 113.

² BERZELIUS, 3. Orig.-Aufl. v. WÖHLER (1833), 2, 69.

³ PAGELS, *Journ. prakt. Chem.* 69, 24.

der PELLETIERSchen Säure zwischen der phosphorigen Säure und der Phosphorsäure kein bestimmtes Verhältnis besteht; er schloß aus diesem Ergebnis, daß die PELLETIERSche Säure ein Gemenge der beiden soeben genannten Säuren sei. Seine Ansicht gilt noch heutigen Tages für richtig, allerdings mit der Erweiterung, daß die phosphorige Säure und die Phosphorsäure nicht die einzigen Bestandteile der PELLETIERSchen Säure sind.

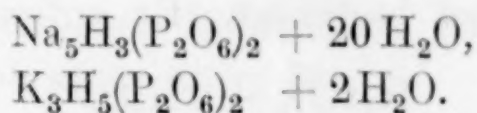
1877 wies TH. SALZER¹ nach, daß „bei der langsamen Oxydation des Phosphors in feuchter Luft neben phosphoriger Säure und Phosphorsäure noch eine, bis dahin unbekannte, Säure entsteht“, die er „Unterphosphorsäure“ nannte. Das Säuregemisch, welches SALZER als „Rohsäure“ bezeichnete, das nichts anderes als die PELLETIERSche Säure ist, erhielt SALZER mittels eines Apparates, der prinzipiell dem PELLETIERSchen entspricht. In sechs Gläschen brachte er kleine Stangen gelben Phosphors und soviel destilliertes Wasser, daß der Phosphor nur noch etwa 2 cm aus dem Wasser hervorragte. Diese Gläschen stellte er in einen steinernen Topf, in dem sich auch etwas Wasser befand und den er, nachdem er so zugedeckt war, daß kein Staub, wohl aber etwas Luft eindringen konnte, an einen kühlen Ort brachte.

SALZER stellte fest, daß bei diesem Prozeß der Gehalt der Flüssigkeit an Unterphosphorsäure nur so lange zunimmt, bis etwa $\frac{1}{15}$ des Phosphors in Unterphosphorsäure übergeführt ist; er beobachtete ferner, daß bei langem Stehen der Rohsäure schließlich alle Unterphosphorsäure in phosphorige Säure und Phosphorsäure übergeht. Aus der Rohsäure isolierte er die Unterphosphorsäure durch teilweise Neutralisation mit Natriumcarbonat oder durch Zusatz von Natriumacetat in Form ihres sauren, schwer löslichen Natriumsalzes $\text{NaHPO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$.

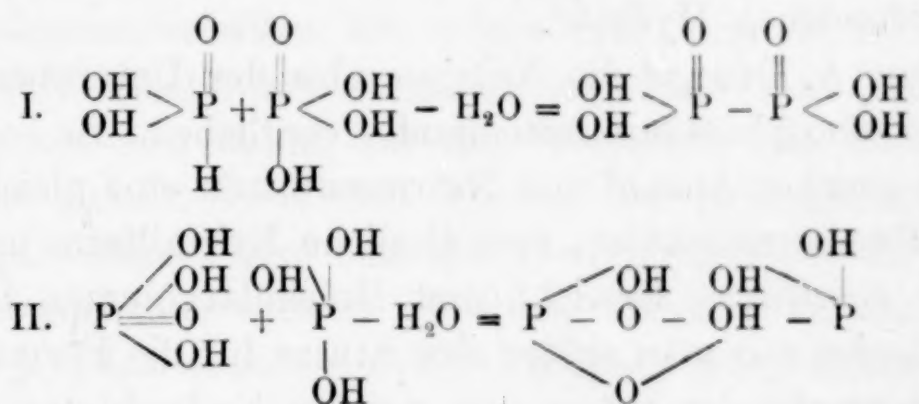
SALZER fand, daß noch bei einem anderen Vorgang Unterphosphorsäure entsteht, nämlich, wenn phosphorige Säure längere Zeit der Luft ausgesetzt wird. Außer dem sauren Natrium Salz stellte er noch eine große Anzahl von anderen Salzen der Unterphosphorsäure dar: nämlich fünf Natrium-, fünf Kalium-, drei Ammonium-, zwei Barium-, zwei Calcium-, zwei Magnesium-, ein Silber- und ein Bleisalz. Er lehrte die quantitative Bestimmung der Unterphosphorsäure durch Kaliumpermanganat in saurer Lösung. Zur reinen Unterphosphorsäure in wässriger Lösung gelangte er ent-

¹ TH. SALZER, *Liebigs Ann.* 187 (1877), 322; 194 (1878), 28; 211 (1882), 1; 232 (1885), 114 u. 271.

weder, indem er PbPO_3 durch Schwefelwasserstoff zerlegte oder, indem er $\text{BaH}_2(\text{PO}_3)_2$ mit H_2SO_4 versetzte. Er untersuchte eingehend die Eigenschaften der freien Säure, stellte ihre Unbeständigkeit im Gegensatz zur großen Beständigkeit ihrer Salze fest; er prüfte ihr Verhalten verschiedenen Reagenzien gegenüber und kam zu dem Schluß, daß diese Säure in bezug auf ihr Verhalten zu Oxydations- und Reduktionsmitteln gerade zwischen der phosphorigen Säure und der Phosphorsäure stehe. Auf Grund dieser Erkenntnis glaubte SALZER anfangs, daß der Unterphosphorsäure die Formel H_2PO_3 zukomme. Später meinte er, ihr sei die Formel $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ zuzuschreiben, dafür sprach die Existenz der sauren Salze:



Die Frage, ob in diesem Falle der Phosphor nur fünfwertig (I) oder drei- und fünfwertig (II) sei, ließ er unentschieden.



J. CORNE¹ erhielt 1882 die Unterphosphorsäure durch Oxydation von Phosphor mittels Salpetersäure in der Wärme unter Zusatz von Kupfernitrat. Auf diese Darstellungsweise und den sich hierbei abspielenden Vorgang werde ich später noch ausführlicher zurückkommen.

Durch CORNE angeregt, beobachtete J. PHILIPP², daß Unterphosphorsäure, und zwar hauptsächlich in Form ihres Silbersalzes, in „ziemlich beträchtlicher Menge“ beim Erwärmen von Phosphor mit Silbernitrat und Salpetersäure entstehe.

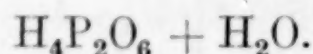
A. SÄNGER³ wies darauf hin, daß Unterphosphorsäure sich auch bei Einwirkung von Silbernitrat auf phosphorige Säure bilde. Gleichzeitig machte er darauf aufmerksam, daß bei diesem Prozeß das sich bildende Silberoxyd äußerst schnell zerfalle und dadurch eine

¹ J. CORNE, *J. B.* **246** (1882), 2.

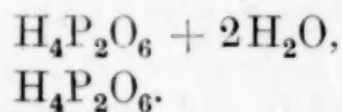
² J. PHILIPP, *Ber.* **16** (1883), 749.

³ A. SÄNGER, *Liebigs Ann.* **232** (1885), 1.

Oxydation der Unterphosphorsäure bewirke. Um durch Dampfdichtebestimmung Aufschluß über die Molekularformel der Unterphosphorsäure zu erhalten, stellte er eine Reihe von Estern der Unterphosphorsäure dar; sie erwiesen sich jedoch als unbrauchbar für diesen Zweck, da sie, nicht flüchtig, sich bei höherer Temperatur zersetzten. Als erster untersuchte SÄNGER die Hydrate der freien Säure; er erhielt ein kristallisiertes Hydrat von der Formel



Später hat JOLY¹ die Hydrate der Unterphosphorsäure eingehend untersucht und ihre Lösungswärme, sowie ihre Neutralisationswärme gegen Natriumhydroxyd bestimmt. Er unterschied zwei Hydrate:



Das von SÄNGER erhaltene Hydrat hielt er für ein Gemenge der von ihm gefundenen Hydrate.

1886 hat A. DUFET² die Natriumsalze der Unterphosphorsäure und der Pyrophosphorsäure miteinander verglichen. Er beobachtete, daß sie bei gleicher Anzahl von Natriumatomen eine gleiche Anzahl von Kristallwassermolekülen, eine ähnliche Kristallform und nahezu das gleiche spezifische Gewicht und Molekularvolumen haben. In diesen Analogien sah man später eine Stütze für die Formel $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$.

In Anbetracht der schon von SALZER beobachteten Tatsache, daß im Gegensatz zur freien Säure die Salze der Unterphosphorsäure sehr beständig sind, stellte P. DRAWE³ nicht erst die Rohsäure, sondern direkt ihr Natrium Salz dar, indem er den Phosphor nicht in destilliertes Wasser, sondern in eine Lösung von Natriumacetat tauchen ließ. Durch diese und andere apparative Veränderungen des SALZERSchen Apparates erzielte er eine bessere Ausbeute an Unterphosphorsäure.

Er untersuchte eine größere Anzahl von Metallsubphosphaten: die neutralen Salze des Nickels, Kobalts, Cadmiums, Kupfers, Zinks und die Natriumdoppelsalze des Nickels, Kobalts und Cadmiums. PALM⁴ stellte später die normalen Subphosphate des Mangans, Berylliums, Eisens, Chroms, Aluminiums und Wismuts und das

¹ A. JOLY, *J. B.* (1885), S. 432; (1886), S. 347 u. 207.

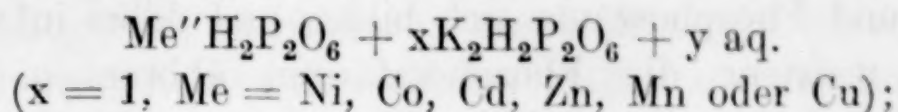
² A. DUFET, *Compt. rend.* **102**, 1327.

³ PAUL DRAWE, *Inaug.-Diss.* (1888).

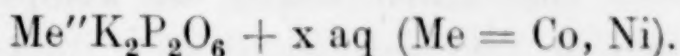
⁴ JOH. PALM, *Inaug.-Diss.* (1890).

neutrale Natriumdoppelsalz des Mangans dar, RAMMELSBERG¹ die Subphosphate des Lithiums und Thalliums dar.

BANSA² untersuchte Kaliummetallsubphosphate und erhielt saure und neutrale Kaliumdoppelsalze. Erstere entsprachen der allgemeinen Formel



letztere der Formel



L. AMAT³ fand, daß die Unterphosphorsäure bei Innehaltung bestimmter Vorschriften bei Behandlung mit Quecksilberchlorid quantitativ in Phosphorsäure übergeht.

In der neuesten Zeit hat sich besonders A. ROSENHEIM eingehend mit der Unterphosphorsäure beschäftigt und versucht, einerseits die Darstellungsmethoden zu verbessern, andererseits aus dem Gesamtverhalten der Säure und ihrer Salze und ihren Bildungsverhältnissen Rückschlüsse auf ihre Konstitution, ihre Molekulargröße und damit auf die Wertigkeit des Phosphors im Molekül zu ziehen. Aus den älteren Darstellungsmethoden der Unterphosphorsäure folgt, daß die Bedingungen für ihre Bildung aus dem elementaren gelben Phosphor offenbar an ein ganz beschränktes Oxydationspotential des Phosphor gebunden sind. Dabei entstehen in der sogenannten PELLETIERSchen Säure neben der Unterphosphorsäure, die in verhältnismäßig sehr geringer Ausbeute sich bildet, alle anderen Oxydationsprodukte des Phosphor, nämlich: die Phosphorsäure, die phosphorige und die unterphosphorige Säure. Es gelang, dieses nachzuweisen, nachdem ROSENHEIM und PINSKER⁴ ein auf Verwendung maßanalytischer Methoden begründetes Verfahren zur Bestimmung aller dieser Säuren nebeneinander aufgefunden hatten.

Zur Darstellung der Unterphosphorsäure wurden zunächst die älteren, bisher verwandten Darstellungsmethoden angewandt und eingehender geprüft. Das ursprüngliche PELLETIERSche, von DRAWE und BANSA etwas vervollkommnete Verfahren der Oxydation von gelbem Phosphor durch Luft wurde in einigen unwesentlichen

¹ RAMMELSBERG, Sitzungsber. d. Kgl. Preuß. Akad. (1891). S. 753.

² C. BANSA, Inaug.-Diss. (1893). *Z. anorg. Chem.* 6 (1894), 128.

³ L. AMAT, *Compt. rend.* 111 (1890), 676.

⁴ A. ROSENHEIM u. J. PINSKER, *Z. anorg. Chem.* 64 (1909), 327.

Punkten¹ verändert. Es zeigte sich dabei, daß die Bildung der Unterphosphorsäure an ein ziemlich enges Temperaturintervall, ungefähr zwischen 5 und 10°, gebunden ist. Unterhalb 5° tritt eine merkliche Oxydation des Stangenphosphors kaum ein, oberhalb 10° dagegen verläuft sie so schnell, daß im wesentlichen Metaphosphor- und Phosphorsäure sich bilden und dabei infolge starker Erhitzung meistens die Phosphorstangen abbrennen. Demnach liegt das Oxydationspotential des Phosphor durch den Luftsauerstoff innerhalb sehr enger, hier durch die Temperatur regulierter Grenzen.

Die Prüfung der auf der Oxydation des Phosphor durch Salpetersäure beruhenden Verfahren ergab das Folgende²: durch wässrige Salpetersäure allein wird Phosphor entweder sehr langsam oder, bei hoher Temperatur, sehr schnell zum höchsten Oxydationsprodukt, zu Phosphorsäure, oxydiert. Verändert man die Oxydationswirkung durch Zusatz von Silbernitrat nach dem oben angeführten Verfahren von PHILIPP, so bildet sich zwar Unterphosphorsäure, jedoch auch nur in geringer Ausbeute; und das Verfahren ist schon deswegen nicht empfehlenswert, weil das ganze Silber als Silbersubphosphat aus der Lösung ausgefällt und somit der weiteren Reaktion entzogen wird. Vorteilhafter arbeitet man, wenn man nach dem Verfahren von CORNE Kupfernitrat der Salpetersäure zusetzt. Dieses Verfahren konnte in folgender³ Weise zu einem recht brauchbaren gestaltet werden.

„In einem Rundkolben von etwa 3 Liter Inhalt übergießt man 100 g Kupferspäne mit 100 ccm Wasser und 200 ccm Salpetersäure ($D = 1.4$). Nachdem die zunächst sehr heftig beginnende Reaktion sich etwas gemäßigt hat, trägt man in die noch etwa 50 bis 70° warme Lösung in kleinen Stücken vorsichtig Stangenphosphor ein, der durch mehrtägiges Stehen am Sonnenlicht mit einer Schicht roten Phosphors überzogen wird. Der Kolben wird, um den Luftzutritt zu beschränken, am besten durch einen Trichter lose verschlossen. Bei Zusatz des Phosphors tritt naturgemäß eine Steigerung der Reaktion ein, und die von der Auflösung des Kupfers her stammenden nitrosen Dämpfe werden durch farbloses Stickoxyd verdrängt. Wird die Reaktion zu heftig und entweichen Phosphor-

¹ A. ROSENHEIM, W. STADLER u. T. JACOBSON, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 39 (1906), 2837.

² A. ROSENHEIM u. J. PINSKER, *Ber.* 43 (1910), 2003.

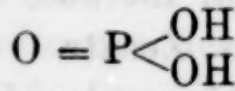
³ A. ROSENHEIM u. J. PINSKER, *l. c.*

dämpfe, so mäßigt man die Wärme durch Zusatz geringer Wassermengen. Läßt die Entwicklung zu sehr nach, so wird die Reaktion durch Eintauchen des Kolbens in warmes Wasser wieder belebt. Ist alles Kupfer als Kupferphosphid oder Kupferschwamm aus der Lösung abgeschieden und diese mithin farblos geworden, so gießt man die Lauge ab, neutralisiert die Hälfte mit Natriumcarbonat und erhält nach Zusatz der anderen Hälfte aus der Lösung reines $\text{NaHPO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Durch Zusatz von Salpetersäure zum Rückstand regeneriert man die Kupfernitratlösung mit der man dieselbe Reaktion wiederholt.“ Es fragte sich nun, welche Rolle das hinzugesetzte Kupfernitrat bei dieser Reaktion spielt. Über die Einwirkung von Kupfersalzen bei der Oxydation von Phosphor war wiederholt gearbeitet worden. Die Reaktion vollzieht sich derartig, daß die Kupfersalze entweder zu metallischem Kupfer oder zu Kupferphosphid reduziert werden, die wiederum in der Salpetersäure zu Kupfernitrat sich auflösen. Jedenfalls spielt, einerlei, was auch intermediär aus den Kupfersalzen entsteht, hiernach der Zusatz des Kupfers eine katalytische Rolle. Und es dürfte nur die Frage sein, ob das zugesetzte Kupfernitrat die oxydierende Wirkung der Salpetersäure herabdrückt, oder ob überhaupt erst das durch Einwirkung von Kupfer auf Salpetersäure entstehende Stickstoffdioxyd oder Salpetrigsäure-Anhydrid den elementaren Phosphor gemäßigt oxydieren. Um diese letztere Frage zu entscheiden, wurde daher elementarer Phosphor der Einwirkung von Stickstoffdioxyd, Salpetrigsäure-Anhydrid und Stickoxyd ausgesetzt. Es konnte jedoch bei diesen allerdings nicht sehr eingehend durchgeführten Versuchen die Bildung von Unterphosphorsäure nicht nachgewiesen werden. Ferner wurde versucht, an Stelle von Kupfersalzen bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Phosphor andere Metallsalze z. B. Ferrinitrat oder Kobaltnitrat hinzuzusetzen. Es konnte jedoch auch in diesem Falle keine Bildung von Unterphosphorsäure festgestellt werden.

Es ergibt sich also auch hieraus, daß offenbar ein ganz engbegrenztes, hier durch den Zusatz von Kupfernitrat erhaltenes Oxydationspotential die Bildung der Unterphosphorsäure bedingt. Daraus war zu folgern, daß, wenn man mit Hilfe einer anderen Methode das Oxydationspotential regulieren könnte, man zu einer brauchbaren Darstellungsmethode der Unterphosphorsäure kommen müßte. Am bequemsten kann man derartige Reduktions- und Oxydationsvorgänge auf elektrochemischem Wege regulieren, und

auch hier bewährte sich diese Erfahrung, indem es gelang, bei der Elektrolyse von Kupferphosphidanoden in schwachsauren Lösungen ein für die Bildung der Unterphosphorsäure vorhandenes Optimum zu treffen. Die Versuche¹ wurden in folgender Weise ausgeführt: Die Elektrolyse verlief bei einer Temperatur von 15° in einem ameisen- oder schwefelsauren Bade; als Kathode diente Kupfer, als Anode Kupferphosphid, für die Anode waren nur die Phosphide schwach elektropositiver Metalle zu gebrauchen, weil man bei einer mittleren Polspannung von 3 bis 10 Volt arbeiten muß. Die Unterphosphorsäure wurde in dem Bade als fast unlösliches Guanidinium-subphosphat qualitativ nachgewiesen.

Es hatte sich aus all diesen Erfahrungen ergeben, daß das Oxydationspotential für die Bildung der Unterphosphorsäure ein eng begrenztes war, das naturgemäß geringer sein mußte als das für die Bildung von Phosphorsäure notwendige und größer als das für die Bildung der phosphorigen und unterphosphorigen Säure erforderliche. Es entstand daraus naturgemäß die in theoretischer Beziehung wichtige Frage, ob die Unterphosphorsäure das Oxydationsprodukt einer eigenen besonderen Wertigkeitsstufe des Phosphors sei. Nach den bisher angenommenen, oben erwähnten Konstitutionsformeln der Unterphosphorsäure hatte man die Möglichkeit zwischen zwei Formeln erwogen, nach deren einer, wie oben, sie ein Derivat des fünfwertigen Phosphors wäre, nach deren anderer sie im Molekül ein Atom fünfwertigen und ein Atom dreiwertigen Phosphors enthielte. Die neuere Entwicklung der Chemie hat dazu geführt, daß man für andere, dem Phosphor analoge Elemente, im Gegensatz zu früheren Anschauungen, die Existenz vierwertiger Oxydationsstufen annimmt. Man kennt sowohl vom Stickstoff wie vom Antimon Verbindungen, die sich von den vierwertigen Elementen ableiten. Ebenso war es wohl möglich, daß die Unterphosphorsäure in Anbetracht ihrer eigentümlichen Bildungsweise und ihrer sehr gemäßigten reduzierenden Wirkung als Derivat des vierwertigen Phosphor mit der Formel



belegt werden könnte und sich demnach von einem hypothetischen Anhydride PO_2 bzw. P_2O_4 , dem Stickstoffdioxid analog, ableitete. In diesem Falle wäre dann die Molekulargröße der Unterphosphor-

¹ A. ROSENHEIM u. J. PINSKER, l. c.

säure halb so groß, als sie bisher nach der Formel $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ angenommen war.

Die weiteren Untersuchungen von ROSENHEIM und von anderen beschäftigten sich mit dieser Frage. Es wurde zunächst untersucht, ob im Schmelzpunktsdiagramm¹ von Gemischen von Phosphor- und phosphoriger Säure, die nach der einen der älteren Formeln möglicherweise zur Bildung von Unterphosphorsäure hätten führen können, Anzeichen für eine derartige Bildung vorlägen. Dieses war nicht der Fall, und der Gang der Kurve verlief stetig mit einem Minimum, wie in den Fällen, wo zwei Stoffe, ohne isomorphe Gemische zu bilden und ohne chemische Verbindungen miteinander einzugehen, sich in jedem Verhältnisse mischen. Dagegen ergaben die Bestimmungen der Molekulargröße einiger Ester¹ nach der Siedepunktmethode, deren Resultate durch gleichzeitige Ausführung von entsprechenden Bestimmungen mit Pyrophosphorsäureestern kontrolliert wurden, Werte, die nur auf die einfache Formel H_2PO_3 stimmten. Gegen die aus diesen Ergebnissen gefolgerte Annahme wandten sich N. PARRAVANO und C. MARINI², später E. CORNEC. Die ersteren stützten ihre Ansicht auf die Resultate, die sie bei Messungen der Leitfähigkeiten wässriger Subphosphatlösungen und ihrer Komplexverbindungen mit MoO_3 und WO_3 erhalten hatten. E. CORNEC³ führte kryoskopische Bestimmungen mit wässrigen Lösungen von Unterphosphorsäure aus und erhielt für die molare Gefrierpunktserniedrigung des Wassers Werte, die nur mit der Formel $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ in Einklang zu bringen sind. Diese letzteren Angaben wurden von ROSENHEIM und PINSKER⁴ im wesentlichen bestätigt; daher kann die freie Säure in wässriger Lösung nicht der Formel H_2PO_3 entsprechen. Der Vergleich der Werte für molekulare Leitfähigkeit der Unterphosphorsäure mit denen der anderen Phosphorsäuren jedoch und die Tatsache, daß die Molekulargewichtsbestimmungen der Unterphosphorsäureester bei mehrfacher Wiederholung immer zu den einfachen Molekularformeln R_2PO_3 ($\text{R} = \text{Alkyl}$) führten, brachten ROSENHEIM zu der Annahme, daß die freie Säure, wie viele andere schwächere Säuren, besonders organische Säuren im allgemeinen und die Phosphorsäuren im besonderen sich zwar assoziieren, daß aber

¹ A. ROSENHEIM, W. STADLER u. F. JACOBSON, l. c.

² *Atti R. Accad. dei Lincei Roma* [5] 15 II, 203—211.

³ *Compt. rend.* 150 (1910), 108.

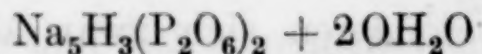
⁴ A. ROSENHEIM, J. PINSKER, l. c.

die Salze und vor allem die Ester jedenfalls der monomolekularen Formel entsprechen.

Gegen diese Annahme konnte nun die Existenz der vielen verschiedenen sauren von SALZER dargestellten Salze angeführt werden, wenn auch zu bedenken ist, daß vielfach auch andere Säuren ähnliche Assoziationsprodukte bilden, wie z. B. die Salpetersäure: $\text{KNO}_3, 2\text{HNO}_3$ ¹, die Ameisensäure: HCOONaHCOOH u. a. m. Es war nun zu erwarten, daß bei einer systematischen Untersuchung nach der Gleichgewichtslehre erstens über die Existenzbedingungen derartig mannigfaltiger saurer Salze Aufschluß erhalten würde und sich zweitens möglicherweise aus der Zersetzlichkeit dieser Salze Schlüsse darauf ziehen ließen, ob sie wirklich Produkte einer Assoziation wären. Es wurde deswegen in der folgenden Arbeit das System $\text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$ untersucht, und es wurden die dabei gewonnenen Salze etwas eingehender studiert. In einem zweiten Teil wurden in einigen Fällen Untersuchungen darüber angestellt, ob die Unterphosphorsäure zur Komplexbildung neige und inwieweit die entstehenden Produkte mit der angenommenen Konstitutionsformel in Einklang zu bringen seien oder etwa analog den Pyrophosphaten seien.

I. Das System: $\text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

In seiner dritten Abhandlung „Über die Unterphosphorsäure“, weist SALZER ausdrücklich darauf hin², daß die Unterphosphorsäure die erste vierbasische Säure sei „von der die durch die Theorie verlangten vier Reihen von Alkalisalzen dargestellt seien.“ Nach den in der Einleitung hervorgehobenen Gesichtspunkten bestehen zwei Möglichkeiten: entweder konnten die Alkalisubphosphate Salze einer vierbasischen oder einer zweibasischen Unterphosphorsäure sein; im letzteren Falle wären die übersauren Alkalisubphosphate Assoziationsprodukte mit verschiedenen Mengen freier Unterphosphorsäure. Später erhielt dann SALZER noch zwei Verbindungen, die auch bei Annahme der Vier-Basizität der Säure $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ nur durch Assoziation zu erklären sind, nämlich ein „ $\frac{3}{8}$ saures unterphosphorsaures Natron“.



und ein „ $\frac{5}{8}$ saures unterphosphorsaures Kalium“ $\text{K}_3\text{H}_5(\text{P}_2\text{O}_6)_2 + 2\text{H}_2\text{O}_2$.

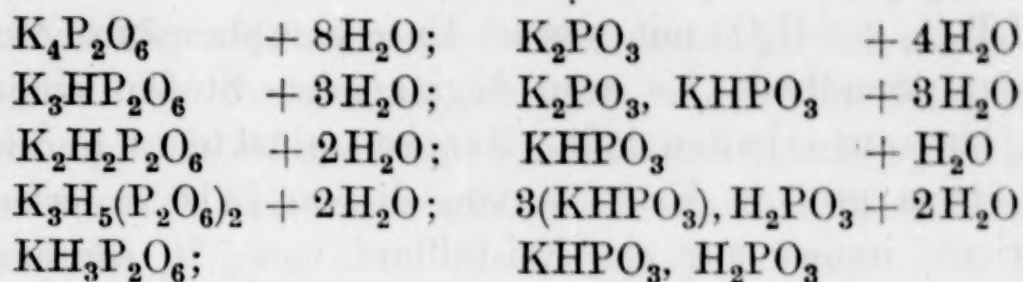
¹ GROSCHUFF, *Ber.* 36 (1903), 1783.

² l. c.

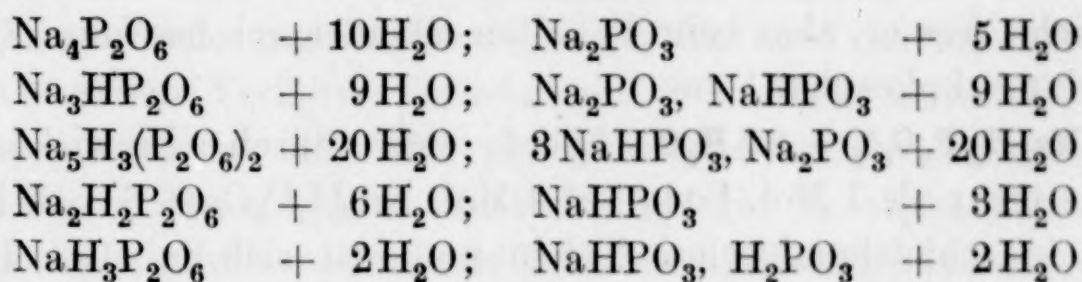
Diese beiden Verbindungen betrachtete er seinerseits als Doppelsalze von verschiedenen Sättigungsstufen der vierbasischen Säure.

In der folgenden Tabelle sind die bisher bekannten Subphosphate des Kaliums und Natriums aufgeführt: einmal in SALZERScher Formulierung und daneben als Salze der zweibasischen Säure H_2PO_3 .

I. Kaliumsalze:



II. Natriumsalze:



Wie aus dieser Tabelle ersichtlich ist, sind die Kalium- und Natriumsalze analog zusammengesetzt, mit Ausnahme der Verbindungen $\text{K}_3\text{H}_5(\text{P}_2\text{O}_6)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, für die SALZER beim Natrium kein Analogon gefunden hat, und $\text{Na}_5\text{H}_3(\text{P}_2\text{O}_6)_2 + 20\text{H}_2\text{O}$, für die kein entsprechendes Kaliumsalz existiert. Wollte man die Existenzgebiete dieser mannigfach verschiedenen Verbindungsreihen nach den Methoden der Gleichgewichtslehre abgrenzen, so waren die Natriumsalze für diese Zwecke geeigneter, da sämtliche Kalisubphosphate außerordentlich leicht löslich sind, und daher Löslichkeitsbestimmungen in dem System $\text{K}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$ mit wesentlichen Fehlern verbunden gewesen wären. Es wurden deshalb in der folgenden Untersuchung die Existenzbedingungen der Natriumsalze studiert. Über die von ihm dargestellten Natriumsalze macht SALZER im wesentlichen die folgenden Angaben.

$\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ scheidet sich aus der Rohsäure, je nach der Konzentration der Lösung, als Nadeln oder stark abgestumpfte sechsseitige Tafeln ab, wenn man die Rohsäure mit einer kalt-gesättigten Lösung von Natriumacetat im Überschuß versetzt. Es löst sich in 45 Teilen kalten, aber schon in 5 Teilen kochenden Wassers.

$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 + 10 \text{H}_2\text{O}$ bildet sich bei der Einwirkung von Soda auf eine äquivalente Menge des sauren Natriumsubphosphates; es ist in 50 Teilen Wasser löslich und kristallisiert in Nadeln.

$\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_6 + 9 \text{H}_2\text{O}$ entsteht, wenn man das saure Natriumsubphosphat mit weniger als der äquivalenten Menge Soda versetzt; es löst sich in der 22fachen Menge Wasser.

$\text{NaH}_3\text{P}_2\text{O}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$ erhält man, wenn man eine Lösung von $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 + 6 \text{H}_2\text{O}$ mit etwas Unterphosphorsäure versetzt und auf dem Sandbade bis zum beginnenden Stoßen eindampft und dann langsam erkalten läßt. SALZER „glückte es nur ein einziges Mal, etwas größere Kristalle von diesem Salz zu erhalten, sonst resultierte immer nur ein Kristallbrei von „ $\frac{2}{4}$ saurem“ Salz, in welchem mehr oder weniger kaum 1 mm lange feine Nadelchen eingebettet lagen. Es löst sich durch Erwärmen mit seinem gleichen Gewicht Wasser, aber beim Erkalten scheidet sich fast nur „ $\frac{2}{4}$ saures Natriumsubphosphat“ aus.

$\text{Na}_5\text{H}_3(\text{P}_2\text{O}_6)_2 + 20 \text{H}_2\text{O}$ bildet sich durch Einwirkung von etwas mehr als 1 Mol. Soda auf 4 Mol. $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 + 6 \text{H}_2\text{O}$, kristallisiert in schiefrhombischen Tafeln und löst sich in etwa 15 Teilen kalten Wassers.

Um nun die Existenzbedingungen dieser Salze im System $\text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$ zu untersuchen, war es praktisch, von leicht darstellbaren Verbindungen auszugehen. Die freie Unterphosphorsäure H_2PO_3 ist, wie weiter unten noch ausführlicher gezeigt werden wird, schwierig in großen Mengen zu erhalten. In kristallisierter Form ist sie, da sie nur aus sirupösen Lösungen sich ausscheidet, kaum in für Gleichgewichtsuntersuchungen hinreichender Menge darzustellen, und verdünnte wässrige Lösungen sind natürlich für derartige Löslichkeitsversuche nicht in allen Fällen anwendbar. Außerdem sind solche Lösungen wegen der immerhin noch leichten Oxydierbarkeit der Säure auch nur begrenzte Zeit haltbar.

Da höherbasische Salze als das der Formel $\text{Na}_2\text{PO}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$ entsprechende nicht bekannt waren und voraussichtlich auch nicht darstellbar sein konnten, so konnte man für die zwischen diesem Salz und dem Salz $\text{NaHPO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ liegenden Verbindungen von der letzteren ausgehen und diese dann mit steigenden Mengen Ätznatron versetzen. Umgekehrt konnte für die stärker sauren Salze als $\text{NaHPO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ auch dieses als Ausgangspunkt dienen, indem man zu diesem eine Lösung freier Unterphosphorsäure hinzusetzte.

Wollte man nun zu befriedigenden Resultaten kommen, so war es notwendig, eine bequeme und genau durchführbare analytische Methode zu ermitteln, die es gestattete, den Gehalt der Lösungen sowohl an Alkali als auch an Unterphosphorsäure festzustellen.

A. Alkalimetrische Titrations von Unterphosphorsäure.

Für die Gleichgewichtsuntersuchungen empfiehlt sich am meisten, sowohl wegen ihrer Genauigkeit als auch wegen der Schnelligkeit der Ausführung, die Anwendung von maßanalytischen Methoden. Für den vorliegenden Fall war möglichst eine maßanalytische Methode anzuwenden, die es gestattete, in denselben Lösungen, in denen nach dieser Methode die Unterphosphorsäure bestimmt war, zugleich den Alkaligehalt der ursprünglichen Lösungen zu berechnen. Durch diese Forderung wurde wiederum die Zahl der anwendbaren maßanalytischen Verfahren beschränkt. Es war kaum möglich, zu diesem Zweck die Unterphosphorsäure durch Permanganat zu oxydieren, obwohl diese Methode für die Unterphosphorsäurebestimmung vielfach angewandt ist und hierfür genaue Resultate ergibt. Ebensowenig war aus demselben Grunde von der Fällbarkeit der Unterphosphorsäure durch Uranylнитrat Anwendung zu machen.

Dagegen mußte es möglich sein, die Bestimmung der Unterphosphorsäure und des Alkalis in einer Lösung auszuführen, wenn es gelang, alkalimetrisch die Säure oder die alkalischen Subphosphate bis zu einer ganz bestimmten Sättigungsstufe zu neutralisieren und dann diese Lösung, deren Gehalt an hinzugesetztem Alkali bekannt war, einzudampfen und den Rückstand durch Glühen in wohldefinierte Salze einer Phosphorsäure bestimmter Zusammensetzung überzuführen. Es war also die Aufgabe, erstens festzustellen, ob die sauren oder die neutralen Subphosphate durch Glühen ohne Verlust an Phosphor in bestimmte, gut wägbare Salze einer Phosphorsäure überführbar seien, und zweitens zu ermitteln, ob Unterphosphorsäure alkalimetrisch scharf bis zu einer bestimmten Sättigungsstufe titrierbar sei. Über den zweiten Punkt war bisher folgendes bekannt: 1 Äquivalent Unterphosphorsäure wird durch 1 Äquivalent Alkalihydroxyd neutralisiert bei Verwendung von Methylorange als Indikator, während bei Benutzung von Phenolphthalein 2 Mol Unterphosphorsäure durch 3 Äquivalente Alkalihydroxyd neutralisiert werden.

Eine Nachprüfung dieser JOLYSCHEN¹ Angaben ergab, daß beide Indikatoren nicht scharf den Punkt anzeigen, bei dem die Lösung eines Natriumsubphosphates in eine Lösung von NaHPO_3 bzw. $\text{Na}_3\text{H}(\text{PO}_3)_2$ übergeführt ist. Daraus ergab sich für uns die Notwendigkeit, erst die passenden Indikatoren ausfindig zu machen, und zu diesem Zwecke wurde zunächst die Wasserstoffionenkonzentration einer NaHPO_3 - sowie einer Na_2PO_3 -Lösung bestimmt.

Hierzu stehen zwei Methoden zur Verfügung:

1. Die elektrometrische Methode,
2. die von SÖRENSEN² ausgearbeitete Indikatorenmethode.

Da wir bei unseren folgenden Untersuchungen von $\text{NaHPO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ ausgehen wollten und einerseits bis zu Na_2PO_3 durch Zusatz von Alkali kommen, andererseits saurere Salze durch Hinzufügen von Unterphosphorsäure erhalten wollten, so mußte uns eine Methode der analytischen Bestimmung der Lösungen von Nutzen sein, die uns gestattete, die Lösungen zu neutralisieren, bis dieselben Na_2PO_3 enthielten oder saurere Lösungen als NaHPO_3 so weit zu titrieren, bis sie NaHPO_3 enthielten. Wir mußten also versuchen, Indikatoren zu finden, die einen scharfen Umschlag zeigten, wenn die Lösungen Na_2O und P_2O_4

1. im Verhältnis der Verbindung Na_2PO_3 ,
2. im Verhältnis der Verbindung NaHPO_3

enthielten.

Zu diesem Zwecke wurde nach der SÖRENSENSCHEN Indikatorenmethode zunächst die Wasserstoffionenkonzentration dieser beiden Salze in Lösungen bestimmt.

Wasserstoffionenkonzentration in Lösungen von $\text{Na}_2\text{PO}_3, 5\text{H}_2\text{O}$.

Sie wurde, wie oben erwähnt, nach der Indikatorenmethode ermittelt, die von H. FRIEDENTHAL³, FELS⁴ und SALESKI⁵ eingeführt, aber erst durch die Arbeiten von S. P. L. SÖRENSEN⁶ brauchbar geworden war. Auf Grund der durch die Vorprüfung

¹ l. c.

² S. P. L. SÖRENSEN, *Biochem. Zeitschr.* **21** (1909), 131; **22**, 352.

³ H. FRIEDENTHAL, *Zeitschr. f. allg. Physiol.* **1** (1901), 56.

⁴ FELS, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **10** (1904), 208.

⁵ SALESKI, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **10** (1904), 204.

⁶ SÖRENSEN, l. c.

roh abgeschätzten Wasserstoffionenkonzentration wurde als Testlösung ein Gemisch von Glykokoll¹ und Natronlauge², als Indikator Alizarin gelb³ verwendet.

Aus dem Resultat dieser Versuche wurde an der Hand des SÖRENSENschen Diagramms für den Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration der Wert: 8.82 gefunden. Eine Na_2PO_3 -Lösung entspricht also in bezug auf ihre Acidität nahezu der 0.001-n. NH_3 , ihre Wasserstoffionenkonzentration ist $= 1.5 \cdot 10^{-9}$.

Wasserstoffionenkonzentration in Lösungen von $\text{NaHPO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$.

Bei dieser Bestimmung diene als Testlösung ein Gemisch der Standardlösungen Citrat⁴ und Salzsäure⁵, als Indikator Kongorot⁶, für den Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration ergab sich der Wert 4.95. Mithin ist die Wasserstoffionenkonzentration einer Lösung von $\text{NaHPO}_3 = 1.13 \cdot 10^{-5}$, ungefähr entsprechend der Acidität der 0.0001-n. HCl .

Aus der großen Anzahl der in ihrer Wirksamkeit für verschiedene Wasserstoffionenkonzentrationen untersuchten Indikatoren ergab sich hieraus, daß für die Titration von Lösungen, die bis zu Na_2PO_3 titriert werden sollten, das Alizarin gelb, und daß für saurere Lösungen, die bis zu NaHPO_3 titriert werden sollten, p-Nitrophenol⁷ oder Methylrot⁸ als Indikatoren anwendbar seien. Da die Umschlagspunkte dieser Indikatoren jedoch nicht ganz scharf bei der Wasserstoffionenkonzentration der Na_2PO_3 - bzw. NaHPO_3 -Lösung lagen, so ergab sich daraus die Notwendigkeit, mit Vergleichslösungen zu arbeiten, die im ersten Falle eine Na_2PO_3 -, im zweiten Falle eine NaHPO_3 -Lösung war. Bei dieser Arbeitsweise wurde die Titration so lange weitergeführt, bis die titrierte Lösung den gleichen Farbenton zeigte wie die Vergleichslösung, die auf dasselbe Volumen gebracht

¹ Eine Lösung von 7.505 g Glykokoll und 5.85 g Natriumchlorid auf 1 l. Wasser.

² 0.1-n. NaOH .

³ p-Nitrobenzol-azo-salicylsäure (Alizarin gelb R. GRÜBLER, 0.1% wässrige Lösung).

⁴ Eine 0.1 mol Lösung von sek. Natriumcitrat, dargestellt aus 21.008 g Zitronensäure + 200 ccm-n. Natronlauge, aufgefüllt auf 1 l.

⁵ 0.1-n. Salzsäure.

⁶ Kongorot, $\frac{1}{2}\%$ in 50% Alkohol.

⁷ p-Nitrophenol, 1% in 90% Alkohol.

⁸ Methylrot, $\frac{1}{2}\%$ in 90% Alkohol.

und mit der gleichen Menge des gleichen Indikators versetzt wurde. Eine Prüfung dieser Indikatoren auf ihre Genauigkeit hin ergab die in den folgenden Tabellen zusammengestellten Resultate:

I. Prüfung von Alizarin gelb.

Angew. Menge $\text{NaHPO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	Verbrauch an NaOH	Aus dem Verbrauch an NaOH berechnete Menge $\text{NaHPO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	Differenz
0,3966 g	0,0992 g	0,3894 g	- 0,072 g
0,3302 g	0,0821 g	0,3224 g	- 0,078 g

II. Prüfung von Methylrot und p-Nitrophenol.

Indikator	Angewandte Menge $\text{Na}_2\text{PO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$	Verbrauch an H_2SO_4	Aus d. Verbrauch an H_2SO_4 berech. Menge $\text{Na}_2\text{PO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$	Differenz
Methylrot	0,2207 g	0,0478 g	0,2097 g	- 0,0110 g
p-Nitrophenol	0,2144 g	0,0493 g	0,2162 g	+ 0,0018 g
	0,1284 g	0,0295 g	0,1295 g	+ 0,0011 g

Da, wie aus den Tabellen ersichtlich ist, die Differenzen, die sich bei Anwendung dieser Indikatoren zwischen den gegebenen und tatsächlich gefundenen Werten ergeben, äußerst gering sind, und da sie ferner auf eine geringe Übertitration zurückzuführen sind, die bei jedem Versuche in gleichem Maße vorgenommen wurde, um ganz sicher zu sein, daß die Lösungen bis zu dem betreffenden Punkte titriert waren, da der Fehler also konstant war für alle Versuche und es bei den Gleichgewichtsuntersuchungen nur auf die relativen Werte ankommt, so waren alle drei obigen Indikatoren für unsere Versuche anwendbar. Wie oben erwähnt, war nur noch zu ermitteln, ob die bei diesen Titrationen entstehenden sauren oder neutralen Subphosphate ohne Verlust an Phosphor durch Glühen in bestimmte, gut wägbare Salze einer Phosphorsäure überzuführen seien. Wie vorauszusehen war, genügte Glühen allein zu diesem Zwecke nicht, da hierbei Phosphorwasserstoff entweicht. Dagegen gelingt es, wenn man die auf ein kleines Volumen im Platintiegel eingedampften Lösungen von Na_2PO_3 bzw. NaHPO_3 mit Salpetersäure (1.4) oxydiert und dann glüht, sie quantitativ in $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ bzw. NaPO_3 überzuführen.

1. $\text{NaHPO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ angewandt in g	Glühprodukt gefunden in g	Quotient: $\frac{\text{NaHPO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}}{\text{NaPO}_3}$ gefunden	berechnet
0,7710	0,509	1,545	1,529

2. $\text{Na}_2\text{PO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ angewandt in g	Glühprodukt gefunden in g	Quotient: $\frac{\text{Na}_2\text{PO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}}{\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7}$ gefunden	berechnet
0,5112	0,3148	1,623	1,617
0,6009	0,3698	1,624	

Es war somit die analytische Aufgabe gelöst; durch alkali-metrische Titration wurden die Natriumsubphosphatlösungen in Lösungen von NaHPO_3 und Na_2PO_3 übergeführt, deren Glührückstand dann als NaPO_3 bzw. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ zur Wägung gebracht wurde.

B. Isotherme im System $\text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$ bei 30° .

Bei der Ausführung der Gleichgewichtsuntersuchung wurde im OSTWALDSchen Thermostaten bei 30° gearbeitet. An dem unteren Teile des schief stehenden Rührers wurden zwei durch Glasstöpsel verschlossene Glasröhren, die je nach den Versuchen mit saurem Natriumsubphosphat und $\frac{1}{1}$ -n. NaOH , oder mit saurem Natriumsubphosphat und $\frac{1}{1}$ -n. H_2PO_3 beschickt wurden, befestigt. Nach 24stündigem Rühren hatte sich das Gleichgewicht eingestellt, wie durch mehrere Kontrollversuche festgestellt wurde. In den Glasröhren befand sich dann außer einer gesättigten Lösung Bodenkörper, der mikroskopisch untersucht wurde. Vor der Probenentnahme wurden nach 24stündigem Rühren die beiden Glasröhren senkrecht im Thermostaten angehängt. Mit einer dünnwandigen Pipette wurde dann ein Teil der Lösung aus einem Glasrohr in einen Platintiegel oder in einen kleinen Jenenser Erlenmeyer-Kolben pipettiert. An dem unteren Ende der Pipette, die immer vorgewärmt war, befand sich ein Stückchen Gummischlauch mit einem Wattepfropfen, um sicherlich keinen Bodenkörper in die Pipette zu saugen. Der Erlenmeyer-Kolben wurde durch einen Gummistopfen verschlossen, der Platintiegel in einem Wägeglase zur Wägung gebracht.

Die Analyse wurde bei allen Versuchen nach der im vorigen Abschnitte ermittelten Methode ausgeführt. Es wurden demnach

alle Lösungen, die saurer waren als NaHPO_3 , unter Zusatz von p-Nitrophenol auf NaHPO_3 titriert; die Lösungen, die alkalischer waren als NaHPO_3 , wurden unter Anwendung von Alizarin gelb auf Na_2PO_3 titriert. In beiden Fällen wurden die austitrierten Lösungen unter Zusatz von Salpetersäure (1.4) in gewogenen Platingefäßen eingedampft und der Rückstand bis zur Gewichtskonstanz gegläht; derselbe bestand im ersteren Falle aus NaPO_3 , im letzteren aus $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Da nun in allen Fällen die zur Titration zugesetzte Menge NaOH bekannt war, so konnte aus den gefundenen Werten sowohl der ursprüngliche Gehalt an Na_2O wie an P_2O_4 leicht berechnet werden.

Die Resultate der Löslichkeitsbestimmungen sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Diese erhalten für jeden Versuch die dabei angewandte Beschickung, die Analyse der Lösung und das Ergebnis der mikroskopischen Untersuchung des Bodenkörpers. Reihe I enthält die laufende Versuchsnummer, Reihe II die bei der betreffenden Löslichkeitsbestimmung angewandte Beschickung; von dieser ist $\text{NaHPO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ nur tariert, die Natronlauge und freie Unterphosphorsäure dagegen mit einer Bürette genau abgemessen. Die folgenden Reihen geben an: Angewandte Menge der Lösung zur Analyse in Gramm (Reihe III), gebrauchte Menge Natronlauge zur Titration in Kubikzentimetern (Reihe IV), gefundene Menge $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ oder NaPO_3 in Gramm (Reihe V), gebrauchte Menge NaOH in Kubikzentimetern und gefundene Menge $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ oder NaPO_3 in Gramm auf 100 g der Lösung (Reihe VI und VII), Gehalt an Na_2O und P_2O_4 in Gramm auf 100 g der ursprünglichen Lösung (Reihe VIII und IX), Bezeichnung des Bodenkörpers (Reihe X), Bezeichnung der Knickpunkte der Kurve (Reihe XI).

Die erste Tabelle enthält die bei Zusatz von NaOH zu NaHPO_3 erhaltenen Werte, die zweite die im System $\text{NaHPO}_3\text{--H}_2\text{PO}_3\text{--H}_2\text{O}$ erhaltenen Resultate. Die angewandte Natronlauge war $\frac{1}{1}$ -n.

Die freie Unterphosphorsäure wurde folgendermaßen dargestellt:

Aus neutralem Natriumsubphosphat und Bariumchlorid in konzentrierten wässerigen Lösungen wurde Bariumsubphosphat gefällt, dessen Bariumgehalt gravimetrisch ermittelt wurde. Dieses Bariumsubphosphat wurde in Wasser suspendiert mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure 8 Stunden durchgeschüttelt. Nach Verlauf dieser Zeit wurde dann die freie Unterphosphorsäure vom BaSO_4 abfiltriert und auf etwaigen Gehalt an Ba bzw. H_2SO_4 geprüft. Je nach dem Ergebnis dieser Versuche wurde dann die Lösung mit

Tabelle I.

Versuchs- nummer	Beschickung			Lösung, an- gewandt zur Analyse	Ver- braucht NaOH ccm	Gewogen Na ₄ P ₂ O ₇ in g	100 g Lösung		100 g Lösung enthalten demnach	Bodenkörper	Kurven- Punkt
	Na	B	H ₂ O				ver- brauchen NaOH in ccm	geben Na ₄ P ₂ O ₇ in g			
1	1.5		20	8.8792	—	—	—	—	0.75	NaHPO ₃ , 3H ₂ O	A
2a	1.5	1	19	16.0388	35.50	0.5796	221.30	3.61	0.99		
2b	1.5	1	19	18.7596	41.34	0.6970	220.40	3.72	1.04		
3a	1.5	2	18	14.2465	34.20	0.6512	240.10	4.57	1.36		
3b	1.5	2	18	15.0804	36.00	0.6648	238.70	4.41	1.31		
4a	1.5	3	17	11.4743	28.90	0.6258	251.87	5.45	1.75		
4b	1.5	3	17	13.4821	34.20	0.7346	253.70	5.45	1.75		
5a	1.5	4	11	12.6542	39.50	0.9029	312.16	7.14	2.35		
5b	1.5	4	11	10.0152	30.20	0.7057	301.50	7.05	2.34		
6a	1.5	5	6	8.8209	21.15	0.5788	239.70	6.56	2.31		
6b	1.5	5	6	9.6853	22.70	0.6330	234.40	6.54	2.31		
7a	1.5	6	6	12.0518	25.30	0.7800	209.95	6.47	2.36		
7b	1.5	6	6	10.4327	21.75	0.6753	208.83	6.47	2.36		
8a ¹	1.5	7	6	9.9225	16.45	0.5358	165.79	5.40	2.00		
8b	1.5	7	6	11.2490	22.15	0.6954	196.90	6.18	2.27		
8c	1.5	7	7	10.0993	19.88	0.5948	196.85	5.89	2.13		
8d	1.5	7	7	10.0966	21.40	0.6323	211.96	6.26	2.26		
8e	1.5	7	6	7.2774	12.10	0.3733	166.27	5.13	1.87		
9a	1.5	8	10	12.8438	10.80	0.4396	84.09	3.42	1.33		
9b	1.5	8	10	10.3112	8.30	0.3504	78.76	3.39	1.34		
10a	1.5	9	10	9.6996	7.40	0.3218	76.29	3.32	1.31		
10b	1.5	9	10	11.4348	7.50	0.3781	65.59	3.31	1.33		
11a	1.5	10	10	14.9838	0.90	0.2798	6.00	1.87	0.85	nadelförmige Kristalle des Na ₂ PO ₃ , 5H ₂ O	E
11b	1.5	10	10	15.0678	4.20	0.3269	27.87	2.17	0.92		
12a	1.5	—	20	9.3496	—	0.1694	—	1.81	0.84		
12b	1.5	—	20	6.5389	—	0.1161	—	1.78	0.83		

¹ Das schlechte Übereinstimmen der Werte bei den Versuchen Nr. 8 ist auf zeitweise Übersättigung zurückzuführen.

Tabelle II.

Versuchs- nummer	Beschilderung g und ccm			Lösung, an- gewandt zur Analyse	Ver- braucht NaOH ccm	Gewogen NaPO ₃ in g	100 g Lösung		100 g Lösung enthalten demnach		Bodenkörper	Kurven- Punkt
	Na	S	H ₂ O				ver- brauchen NaOH in ccm	geben NaPO ₃ in g	Na ₂ O in g	P ₂ O ₄ in g		
1	1.5	—	20	8.8792	—	0.2202	—	2.48	0.75	1.53	NaHPO ₃ , 3H ₂ O	
2a	1.5	2.3	17.7	9.5579	4.40	0.2977	46.03	3.12	0.80	1.92		
2b	1.5	2.3	17.7	10.2946	4.85	0.3255	47.11	3.16	0.81	1.95		
3a	1.5	4.6	10	8.4659	10.95	0.3716	129.34	4.39	0.93	2.71		
3b	1.5	4.6	10	11.8640	15.65	0.5222	131.80	4.40	0.92	2.72		
4a	1.5	6.9	8	10.2214	19.80	0.5361	193.72	5.25	0.99	3.24		
4b	1.5	6.9	8	9.3833	18.20	0.4925	193.97	5.25	0.99	3.24		
5a	1.5	9.2	8	12.0961	27.50	0.6994	227.35	5.78	1.05	3.57		
5b	1.5	9.2	8	13.4146	29.85	0.7802	222.50	5.82	1.07	3.59		
6a	1.5	11.5	7	11.9292	30.30	0.7540	254.01	6.32	1.13	3.90		
6b	1.5	11.5	7	13.4308	34.40	0.8511	256.12	6.34	1.12	3.91		
7a	1.5	13.8	6	11.0426	31.90	0.7384	288.87	6.69	1.13	4.13		
7b	1.5	13.8	6	12.7921	36.80	0.8571	287.68	6.70	1.14	4.14		
8a	1.5	16.1	—	12.5223	51.00	1.0692	407.29	8.54	1.32	5.27		G
8b	1.5	16.1	—	15.8008	64.00	1.3348	405.04	8.45	1.30	5.22		G
9a	1.5	18.4	—	12.4980	50.90	1.0469	407.27	8.38	1.27	5.15		G
9b	1.5	18.4	—	14.4690	59.70	1.2266	412.60	8.48	1.28	5.24		
10a	1.5	20.7	—	13.7190	55.95	1.1718	407.84	8.54	1.32	5.28		
10b	1.5	20.7	—	15.6034	64.00	1.3078	410.18	8.38	1.27	5.18		
11	1.5	23	—	11.4296	64.30	1.2150	562.60	10.88	1.47	6.57		

Es bedeutet in diesen Tabellen:

Na: NaHPO₃ + 3H₂O in Gramm.

B: 1/1-n. NaOH in Kubikzentimetern.

S: H₂PO₃ vom Titer 17.99; so daß 2.3 ccm davon 1 cem 1/1-n. H₂PO₃ entsprechen. Der Titer von NaOH ist 4.032 für sämtliche Versuche der I. Gruppe und Versuch 1 bis 7 der II. Gruppe; 4.031 für Versuch 8 bis 11 der II. Gruppe.

H_2SO_4 oder BaCl_2 versetzt und der entstehende Niederschlag abfiltriert. Sodann wurde der Gehalt dieser Unterphosphorsäure-Lösung durch Titration mit Ätznalkali unter Anwendung von p-Nitrophenol als Indikator bestimmt. Die für die Versuche der Tabelle II angewandte H_2PO_3 -Lösung war 0.435-n., so daß 2.3 ccm derselben 1 ccm einer $\frac{1}{1}$ -n. entsprechen.

Aus den Werten dieser Tabellen ergibt sich nachstehende Kurve.

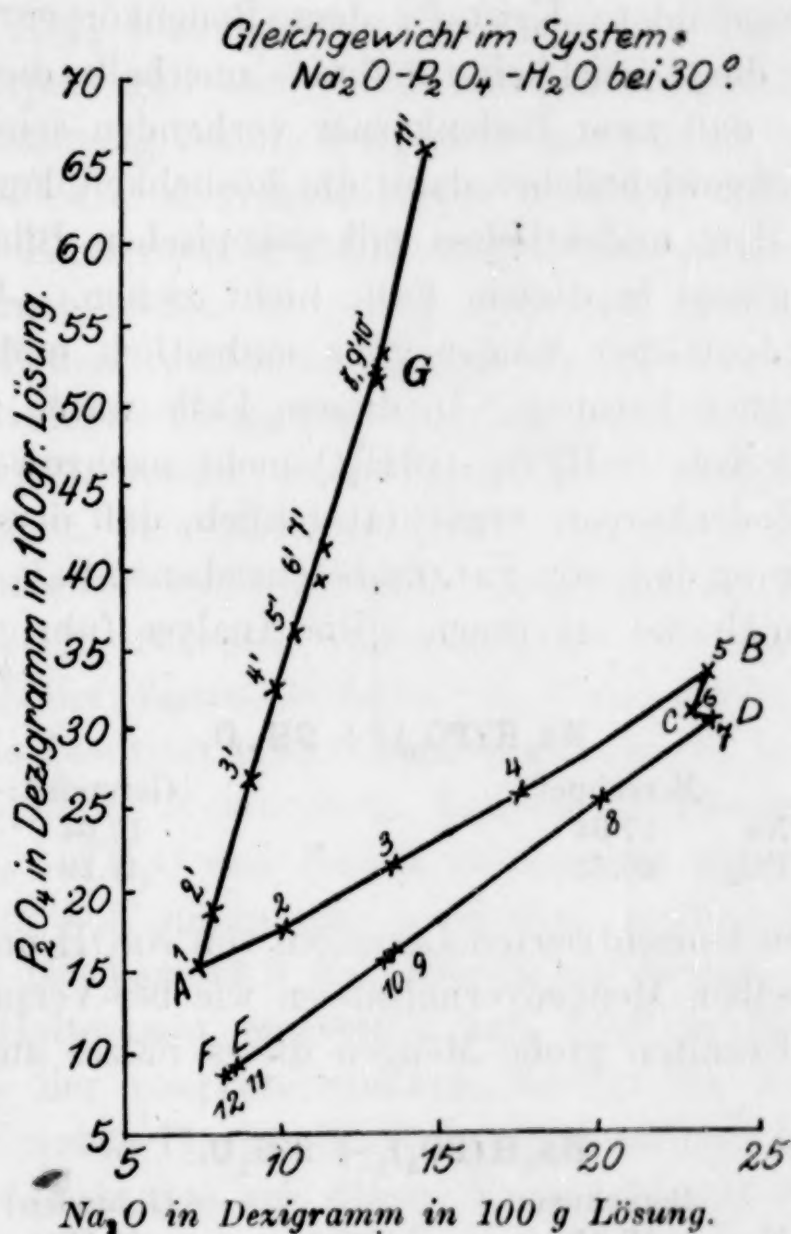
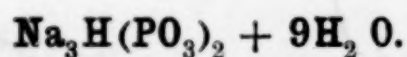


Fig. 1.

Besprechung der Kurve.

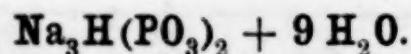
Bei Punkt A, der Versuch Nr. 1 entspricht, ist die Lösung an $\text{NaHPO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ gesättigt. Aus dem Ansteigen der Kurve von A bis B muß man auf die Bildung eines zweiten Salzes, es sei x genannt, schließen. Denn wäre das nicht der Fall, so müßte bei Zusatz von Na-Ionen zur gesättigten Lösung von $\text{NaHPO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ die Löslichkeit sinken. Letzteres könnte auch eintreten, wenn x ein geringeres Löslichkeitsprodukt als $\text{NaHPO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ hätte.

Salz x kann nicht mit dem neutralen Salz $\text{Na}_2\text{PO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ identisch sein, da in diesem Falle, bei der geringen Löslichkeit von $\text{Na}_2\text{PO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$, die diejenige von $\text{NaHPO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ nur wenig übertrifft, das außerordentlich steile Ansteigen der Kurve von A bis B nicht zu erklären wäre. Auf diesem Aste AB liegen die Ergebnisse der Versuche 2, 3, 4 und 5. Die mikroskopische Untersuchung der Bodenkörper ergab für 2, daß unzweifelhaft nur $\text{NaHPO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ vorlag, bei 3 und 4 schienen sich große, allerdings undeutlich ausgebildete Kristalle dem Bodenkörper beizumengen. Doch spricht die Löslichkeitszunahme innerhalb dieser Versuchsreihe dagegen, daß zwei Bodenkörper vorhanden sein könnten, da nach der Gleichgewichtslehre dann die Löslichkeit konstant bleiben müßte. Aus dem undeutlichen mikroskopischen Bilde lassen sich endgültige Schlüsse in diesem Falle nicht ziehen. Jedenfalls war bei 5 der Bodenkörper wieder ganz einheitlich und bestand aus homogenen großen Prismen. In diesem Falle waren mikroskopisch keine Kristalle von $\text{NaHPO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ mehr nachzuweisen, und die Analyse des Bodenkörpers ergab tatsächlich, daß derselbe in seiner Zusammensetzung dem von SALZER beschriebenen Salz $\text{Na}_3\text{H}(\text{PO}_3)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$ sehr annähernd entsprach. Die Analyse führte zu folgenden Werten:



	Berechnet:	Gefunden:
Na	17.64	17.64
PO_3	40.42	41.19

Aus heißen konzentrierten Lösungen von NaOH und $\text{NaHPO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ in denselben Mengenverhältnissen wie bei Versuch 5 kristallisierten beim Erkalten große Mengen dieses Salzes aus.



	Berechnet:	Gefunden:
Na	17.64	17.99
PO_3	40.42	40.37

Es ist offenbar nicht gelungen, den Tripelpunkt zu finden, an dem die Lösung sowohl an $\text{NaHPO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ wie an $\text{Na}_3\text{H}(\text{PO}_3)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$ gesättigt ist. Die Schwierigkeit beruht darauf, daß die Löslichkeitsdifferenz zwischen dem ersteren, sehr schwer löslichen und dem letzteren, sehr leicht löslichen Salz außerordentlich groß ist. Das Existenzgebiet, in dem beide Salze nebeneinander bestehen, kann nur ein sehr beschränktes sein. Und da es der Hauptzweck dieser Arbeit war, die Existenz von Salzen der verschiedenen Sätti-

gungsstufen nachzuweisen, so wurde auf die Auffindung dieses Punktes keine weitere Mühe verwandt.

Der weitere Verlauf der Kurve, Ast BCD , entsprechend den Versuchen 5, 6, 7, läßt sich verschieden auslegen. Die erhaltenen Werte dieser 3 Versuche sind fast innerhalb der analytischen Fehlergrenze konstant. Genau aufgetragen bilden sie allerdings noch einen Kurvenzweig mit einem kleinen Knick bei C ; und es muß hervorgehoben werden, daß in diesem Gebiet das von SALZER angegebene Salz $\text{Na}_5\text{H}_3(\text{PO}_3)_4 + 20\text{H}_2\text{O}$ bestehen könnte. Die Untersuchung des Bodenkörpers gab aber keine Anzeichen, daß dieses der Fall sei, und ebensowenig konnte festgestellt werden, ob innerhalb dieses Gebietes zwei Salze den Bodenkörper bildeten. Sicher ist jedoch, daß auf dem Kurventeil BE sich mindestens ein neues Salz, es sei mit y bezeichnet, bildet. Es gelang, dieses auf folgende Weise nachzuweisen: von dem neutralen Natriumsubphosphat, das durch Einwirkung äquivalenter Menge NaOH auf äquivalente Menge $\text{NaHPO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ dargestellt worden war, wurde eine Löslichkeitsbestimmung bei 30° gemacht. Die sich bei diesem Versuch ergebenden Werte wurden in das zur Kurve gehörige Achsenkreuz eingetragen und ergaben Punkt F . Aus dem vollkommenen (unter Berücksichtigung der Versuchsfehler) Zusammenfallen von F mit Punkt E der Kurve, ergab sich die Identität beider Punkte. Es waren ja auch bei Versuch 11, dem Punkt E entspricht, äquivalente Mengen (je $\frac{1}{100}$ Mol) von $\text{NaHPO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ und NaOH miteinander geschüttelt worden. Auf dem Aste DE nimmt die Löslichkeit außerordentlich schnell ab; nachdem bei Versuch 9 und 10 sich ein kleiner, nicht recht zu erklärender Haltepunkt eingestellt hat, tritt im Bodenkörper die Ausscheidung der charakteristischen Nadeln von $\text{Na}_2\text{PO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ auf, die bei Versuch 11 einheitlich den Bodenkörper bilden.

Es ergibt sich also aus diesen Versuchen mit Sicherheit, daß neben den beiden Salzen $\text{NaHPO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{PO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ die Verbindung $\text{Na}_3\text{H}(\text{PO}_3)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$ existiert, während für die Existenz der Verbindung $\text{Na}_5\text{H}_3(\text{PO}_3)_4 + 20\text{H}_2\text{O}$ positive Beweise aus diesen Versuchen nicht abgeleitet werden können.

Der Kurvenast AG , der das System $\text{NaHPO}_3\text{--H}_2\text{PO}_3\text{--H}_2\text{O}$ darstellt, verläuft fast geradlinig ansteigend. Diese Tatsache spricht dafür, daß bei Zusatz von H_2PO_3 die Bildung eines neuen Salzes eintritt, da sonst auch hier die Löslichkeit des Ausgangsproduktes bei Zusatz eines Elektrolyten mit gleichem Ion abnehmen müßte. Ausgezeichnet auf diese Kurve ist der durch die Versuche 8, 9, 10,

die in bezug auf die Löslichkeitswerte praktisch zusammenfallen, gegebene Punkt G, der allerdings einen Knickpunkt nicht vorstellt. Es scheint, daß an diesem Punkte zwei Bodenkörper vorhanden sein müßten, doch konnten dieselben mikroskopisch nicht identifiziert werden. Dieser Punkt könnte ungefähr der Ausscheidung eines Salzes $\text{Na}_3\text{H}_5(\text{PO}_3)_4$ entsprechen, daß dem von SALZER beschriebenen Salz $\text{K}_3\text{H}_5(\text{P}_2\text{O}_6)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ analog wäre, das er selbst aber nicht dargestellt hat. Es konnte aber das Vorhandensein dieses Salzes ebensowenig wie das von der Verbindung $\text{Na}_5\text{H}_3(\text{P}_2\text{O}_6)_2 + 20\text{H}_2\text{O}$ exakt nachgewiesen werden. Über Versuch 10 hinaus nimmt die Löslichkeit dann wieder geradlinig zu. Die Tatsache, daß nur beschränkte Mengen verhältnismäßig verdünnter freier Unterphosphorsäure darstellbar waren, verhinderte eine weitere Fortführung dieser Kurve. Es wurden deswegen in den folgenden Versuchen gewogene Mengen von $\text{NaHPO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ mit steigenden Mengen der verdünnten Unterphosphorsäure¹ versetzt, die Lösung bis zur Kristallisation eingedampft und die ausgeschiedenen Kristalle mikroskopisch und analytisch untersucht. Die auf 1.5 g $\text{NaHPO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ ($\frac{1}{100}$ Mol) angewandten Mengen Unterphosphorsäuren waren:

bei Versuch 1:	22.8 ccm	(= 15 ccm $\frac{1}{1}$ -n. H_2PO_3),
„ „ 2:	45.6 „	(= 30 „ $\frac{1}{1}$ -n. H_2PO_3),
„ „ 3:	57 „	(= 40 „ $\frac{1}{1}$ -n. H_2PO_3).

Bei Versuch 1 bestanden die Kristalle fast ausschließlich aus $\text{NaHPO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$; nur 0.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH wurden zur Überführung von 0.9482 g dieses Salzes in $\text{NaHPO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ verbraucht. Bei den beiden anderen Versuchen beobachtete man mikroskopisch nur kleine nadelförmige Kristalle, die nach SALZER für die Verbindung $\text{NaH}_3(\text{PO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ charakteristisch sind. Die Analysen ergaben, daß in beiden Fällen tatsächlich dieses Salz erhalten worden war.

	Angewandte Substanz	Verbrauch an NaOH ²	Aus dem Verbrauch an NaOH berechnete Substanz	Differenz
Versuch 2.	0.7908 g	39.8 ccm	0.8826 g	0.0918 g
		Gewogen NaPO_3 .	Aus NaPO_3 berechnet	
Versuch 3.	0.4326 g	0.4071 ccm	0.4391 g	0.0065 g

¹ Titer = 17.99.

² Titer = 4.031.

C. Löslichkeit der Salze $\text{Na}_2\text{PO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{H}(\text{PO}_3)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{NaHPO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Von diesen drei in der Überschrift genannten Salzen wurden die Löslichkeiten bei verschiedenen Temperaturen bestimmt, einerseits, um festzustellen, ob sie innerhalb des untersuchten Temperaturintervalles unzersetzt blieben, andererseits, um zu ermitteln, ob vielleicht verschiedene Hydrate existierten. Von $\text{NaH}_3(\text{PO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ konnten entsprechende Versuche nicht ausgeführt werden, da

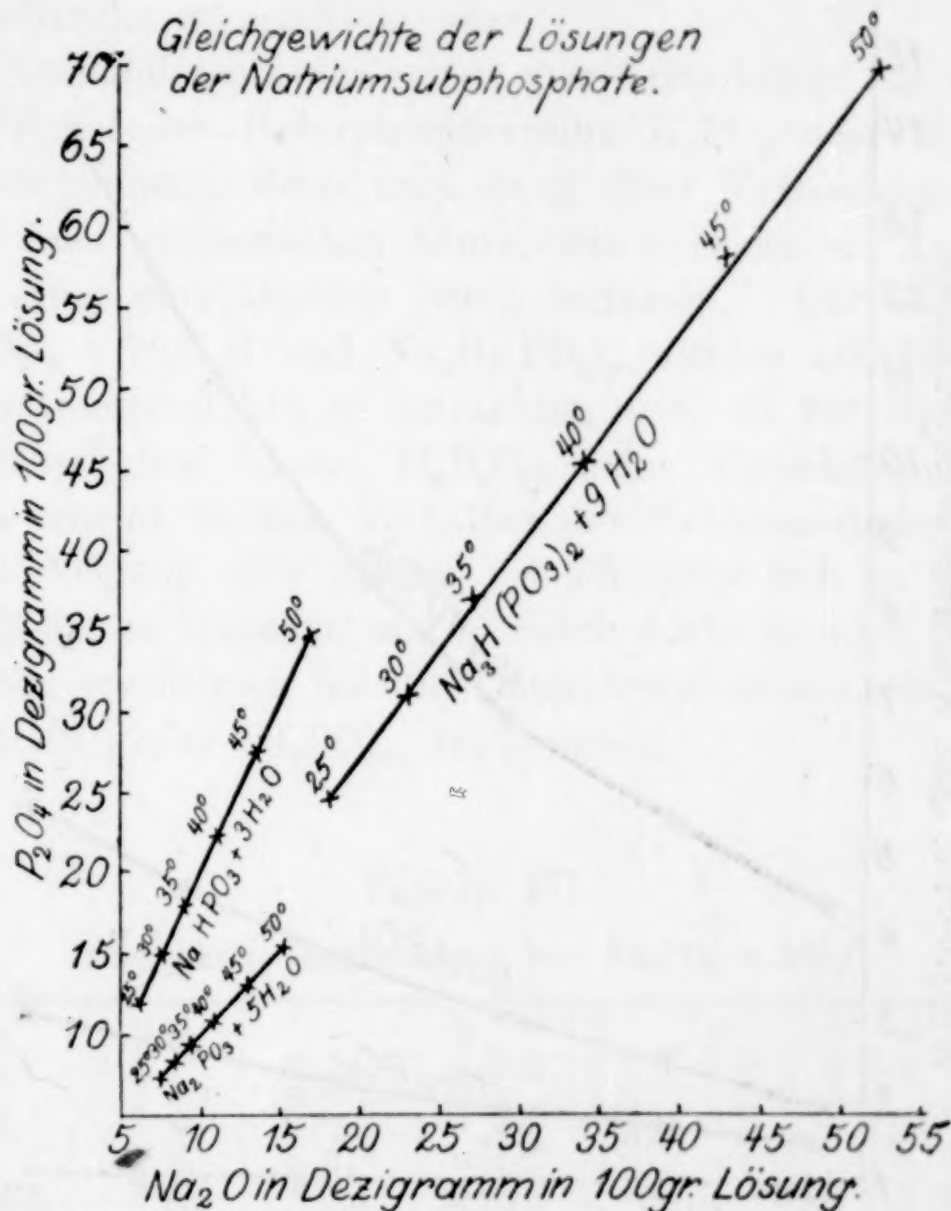


Fig. 2.

von dieser ziemlich leicht löslichen Verbindung zu geringe Mengen erhalten wurden, um eine ganze Versuchsreihe mit ihr durchzuführen.

Zu diesen Versuchen wurde dieselbe apparative Einrichtung wie bei der vorangegangenen Gleichgewichtsuntersuchung angewandt. Die Beschickung bestand hier immer aus dem zu untersuchenden Salz und Wasser. Die bei den einzelnen Versuchen erhaltenen Werte sind in den folgenden Tabellen und Kurven zusammengefaßt. Die Resultate wurden doppelt berechnet; erstens wurde das Gleich-

gewicht $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ in der Lösung untersucht; aus dem geradlinigen Verlauf sämtlicher Kurven ergibt sich, daß eine Zersetzung der Salze in der Lösung nicht eingetreten ist; zweitens wurden die üblichen Löslichkeitswerte berechnet, und auch hier verliefen die Kurven innerhalb des untersuchten Temperaturintervalles stetig ohne Knick, woraus sich ergibt, daß andere Hydrate, als die untersuchten, als Bodenkörper nicht bestehen.

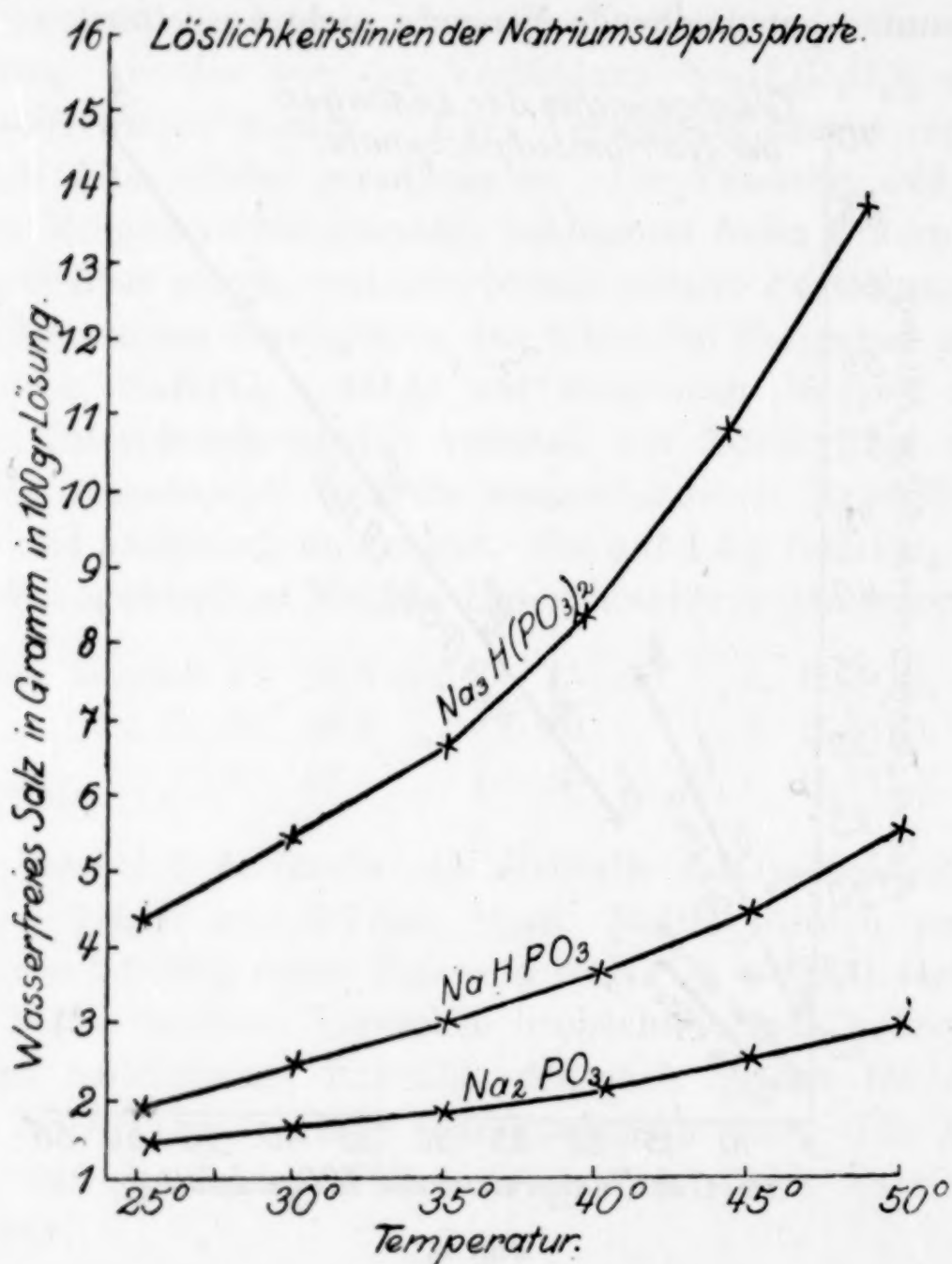
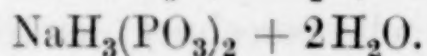
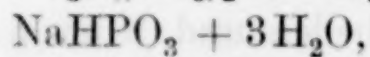
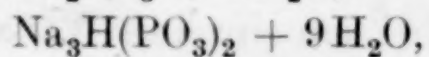
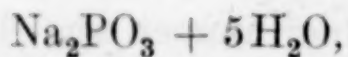


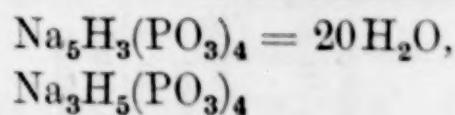
Fig. 3.

Überblickt man nochmals die Resultate dieser Versuche, so ergibt sich folgendes:

Es ist die Existenz der folgenden vier Salze sicher nachgewiesen worden:



Dagegen bleibt das Vorhandensein der zwei nach SALZER möglichen Verbindungen:



fraglich. Für die Temperatur von 30° konnte ihre Bildung in den Lösungen nicht nachgewiesen werden; doch besteht die Möglichkeit, daß sie bei niedrigeren Temperaturen existieren, was noch durch weitere Versuche zu ermitteln wäre.

Das Vorhandensein der ersten vier Salze bringt für die Frage, ob die Formel der Unterphosphorsäure H_2PO_3 oder $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ sei, keine Entscheidung; denn man kann diese Verbindungen sowohl als Salze einer vierbasischen Säure, wie teilweise als Assoziationsprodukte einer zweibasischen Säure auffassen. Die Verbindungen $\text{Na}_5\text{H}_3(\text{PO}_3)_4 + 20\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_3\text{H}_5(\text{PO}_3)_4$ würden allerdings immer als Assoziationsprodukte zu betrachten sein, da für die Annahme einer achtbasischen Säure: $\text{H}_8\text{P}_4\text{O}_{12}$ keine Veranlassung vorliegt. Immerhin scheint in dem Verhalten der Natriumsubphosphate die allgemeine Neigung aller Säuren des Phosphor sich zu assoziieren, zum Ausdruck zu kommen, und hiernach dürfte es auch praktischer und zulässig erscheinen, für die Unterphosphorsäure die einfachste Formel: H_2PO_3 oder $(\text{H}_2\text{PO}_3)_x$ anzunehmen.

Tabelle III.

Löslichkeitsbestimmungen von $\text{Na}_2\text{PO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$

Versuchs- nummer	Temperatur	Entnommene Lösung in g	Gewogen $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ in g	100 g Lösung enthalten $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ in g	100 g Lösung enthalten Na_2O in g	100 g Lösung enthalten P_2O_5 in g	100 g Lösung enthalten Na_2PO_3 in g	100 g Wasser lösen Na_2PO_3 in g	Bodenkörper
1a	25.2°	8.4252	0.1334	1.5833	0.74	0.75	1.49	1.51	Bei allen Versuchen: $\text{Na}_2\text{PO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$
1b	"	5.0888	0.0786	1.5445	0.72	0.73	1.45	1.47	
2a	30°	9.3496	0.1694	1.8118	0.84	0.86	1.70	1.73	
2b	"	6.5389	0.1161	1.7750	0.83	0.84	1.67	1.70	
3a	35°	5.5514	0.1133	2.0409	0.95	0.97	1.92	1.96	
3b	"	5.8319	0.1184	2.0301	0.95	0.96	1.91	1.95	
4a	40.2°	6.7384	0.1605	2.3819	1.11	1.13	2.24	2.29	
4b	"	4.9608	0.1190	2.3988	1.12	1.14	2.25	2.25	
5a	45°	6.3504	0.1765	2.777	1.29	1.32	2.61	2.68	
5b	"	7.0116	0.1992	2.8414	1.32	1.35	2.67	2.74	
6a	50°	7.4437	0.2451	3.2926	1.53	1.56	3.09	3.19	
6b	"	6.8531	0.2243	3.2730	1.53	1.55	3.08	3.17	

Tabelle IV.

Löslichkeitsbestimmungen von $\text{NaHPO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Versuchs- nummer	Temperatur	Entnommene Lösung in g	Gewogen NaPO_3 in g	100 g Lösung ergeben NaPO_3 in g	100 g Lösung enthalten Na_2O in g	100 g Lösung enthalten P_2O_5 in g	100 g Lösung enthalten NaHPO_3 in g	100 g Wasser lösen NaHPO_3 in g	Bodenkörper
1a	25°	11.7377	0.2265	1.93	0.59	1.19	1.95	1.99	Bei allen Versuchen $\text{NaHPO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
1b	„	11.8625	0.2305	1.94	0.59	1.20	1.96	2.01	
2a	30°	8.8792	0.2202	2.48	0.75	1.53	2.50	2.57	
3a	35°	11.1433	0.3310	2.97	0.90	1.84	3.00	3.09	
3b	„	11.3130	0.3341	2.95	0.90	1.82	2.98	3.07	
4a	40°	10.4738	0.3786	3.62	1.10	2.23	3.65	3.79	
4b	„	8.3858	0.3058	3.65	1.11	2.25	3.68	3.74	
5a	45°	9.2316	0.4165	4.51	1.37	2.79	4.56	4.77	
5b	„	10.0249	0.4494	4.48	1.36	2.77	4.53	4.74	
6a	50°	4.8257	0.2687	5.57	1.69	3.44	5.62	5.96	
6b	„	10.9226	0.6091	5.58	1.70	3.45	5.61	5.94	

Tabelle V.

Löslichkeitsbestimmungen von $\text{Na}_3\text{H}(\text{PO}_3)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$.

Versuchs- nummer	Temperatur	Entnommene Lösung in g	Verbraucht NaOH ccm	Gewogen $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ in g	100 g Lösung verbrauchen NaOH ccm	100 g Lösung ergeben $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ in g	100 g Lösung enthalten Na_2O in g	100 g Lösung enthalten P_2O_5 in g	100 g Lösung enthalten $\text{Na}_3\text{H}(\text{PO}_3)_2$ i. g	100 g Wasser lösen $\text{Na}_3\text{H}(\text{PO}_3)_2$ i. g	Bödenkörper
1a	25°	12.2352	23.90	0.6371	195.34	5.21	1.82	2.47	4.46	4.67	Bei allen Versuchen $\text{Na}_3\text{H}(\text{PO}_3)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$
1b	„	8.9405	17.20	0.4656	192.38	5.21	1.83	2.47	4.46	4.67	
2a	30.2°	9.6506	24.00	0.6250	248.68	6.63	2.34	3.07	5.55	5.88	
3a	35.2°	6.8497	19.50	0.5329	284.68	7.78	2.74	3.69	6.67	7.15	
3b	„	7.6344	21.90	0.5960	286.86	7.81	2.74	3.70	6.69	7.17	
4a	40°	5.3967	19.00	0.5198	352.07	9.63	3.39	4.56	8.26	8.999	
4b	„	7.2677	26.00	0.7071	357.75	9.73	3.42	4.61	8.34	9.099	
5a	45°	6.0322	28.60	0.7472	474.13	12.39	4.29	5.87	10.62	11.88	
5b	„	6.0676	28.40	0.7488	468.06	12.34	4.29	5.85	10.58	11.83	
6a	50°	4.9000	26.80	0.7626	546.92	15.56	5.54	7.38	13.34	15.39	
6b	„	5.5103	28.60	0.8162	519.04	14.81	5.28	7.02	12.70	14.54	

Der Titer der NaOH war bei Versuch Nr. 3a = 3.5246, bei allen übrigen Versuchen = 4.031.

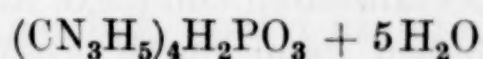
II. Einige Salze der Unterphosphorsäure.

Wie in der Einleitung erwähnt, hat man früher aus der Analogie der Subphosphate mit den Pyrophosphaten Rückschlüsse auf die Konstitution der Unterphosphorsäure gemacht. Um nun in einigen zweifelhaften Fällen einerseits einen Einblick in die Basizität der

Unterphosphorsäure zu gewinnen, andererseits festzustellen, ob bei einigen typischen Reaktionen die Subphosphate tatsächlich analog den Pyrophosphaten reagierten, wurden die folgenden Versuche ausgeführt. Es wurde das Guanidiniumsubphosphat untersucht, das zuerst von ROSENHEIM und PINSKER¹ dargestellt wurde und nach den Analysen merkwürdigerweise eine vierbasische Verbindung der Säure H_2PO_3 sein sollte. Dann wurden komplexe Molybdänsäuresubphosphate, die schon mehrfach zum Konstitutionsbeweis der Unterphosphorsäure herangezogen worden waren, nochmals dargestellt; und endlich wurde die Einwirkung von neutralem Natriumsubphosphat auf dreiwertige Chromsalze und auf Kobaltihexamminsalze untersucht, da diese beiden Verbindungsreihen bei der Pyrophosphorsäure sehr charakteristische Salze liefern.

A. Guanidiniumsubphosphat.

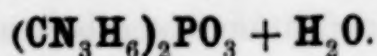
ROSENHEIM und PINSKER¹ haben dieses Salz dargestellt, indem sie einer Lösung eines löslichen Subphosphates oder von freier Unterphosphorsäure eine Lösung von Guanidiniumkarbonat zusetzten. Es schied sich sofort das schwer lösliche, aus weißen glänzenden Nadeln bestehende Salz aus, dessen Analyse zu der Formel



führte.

Da nach der WERNERSchen Anschauung die Anionen des Typus RO_4 oder RO_6 am beständigsten sind, wäre es möglich, daß das in dem Säurehydrat $\text{H}_2\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ enthaltene Wasser als Konstitutionswasser zu betrachten wäre, und damit die Säure H_4PO_4 unter gewissen Umständen höchst basische Salze von der von ROSENHEIM und PINSKER für das Guanidiniumsalz gefundenen Zusammensetzung bilden könnte.

Das Guanidiniumsubphosphat wurde durch Einwirkung einer heißen konzentrierten Lösung von $\text{NaHPO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ auf eine heiße konzentrierte Lösung von Guanidiniumkarbonat dargestellt. Wie es ROSENHEIM und PINSKER beschrieben haben, schieden sich beim Erkalten aus der Flüssigkeit schwer lösliche, weiße, nadelförmige Kristalle aus. Die Analysen des aus Wasser umkristallisierten Salzes führten zu der Formel:



¹ ROSENHEIM u. PINSKER, *Ber.* 43 (1910), 2008.

Analyse:¹

Angewandte Substanz

Gefunden:

0.6000 g	0.3068 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	14.23 % P
0.5548 g	0.2823 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	14.22 % P
0.1576 g	52.6 ccm N (16°, 757.3 mm)	38.7 % N
0.1517 g	49.7 ccm N (15°, 770 mm)	38.8 % N
1.0018 g	0.0814 g H_2O	8.13 % H_2O
1.0614 g	0.0828 g H_2O	7.80 % H_2O

Berechnet:

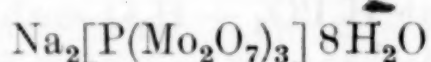
Gefunden:

P	14.29	14.23; 14.22 %
N	38.7	38.7; 38.8 %
H_2O	8.29	8.125; 7.80 %

Um nun zu ermitteln, ob höher basische Salze bei der Unterphosphorsäure überhaupt nicht existieren, versuchten wir, ein Silberamminsalz darzustellen, von der Voraussetzung ausgehend, daß das Silberamminkation besonders stark basisch sein würde. Es wurden aber auch hier negative Resultate erzielt.

B. Molybdänsäure-Subphosphate.

PARRAVANO² und MARINI haben zuerst das Leitvermögen von Natriumsubphosphaten bei Zusatz von Molybdäntrioxyd und Wolframtrioxyd gemessen und aus den Ergebnissen gefolgert, daß Subphosphate mit diesen Metallsäuren komplexe Anionen bilden. ROSENHEIM und PINSKER haben dann durch Absättigung einer Lösung von neutralem Natriumsubphosphat mit Molybdänsäure das erste Heteropolysalz der Unterphosphorsäure dargestellt, dessen Analysen zu der Formel:



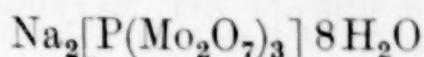
führten.

$\frac{1}{20}$ Mol $\text{Na}_2\text{PO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ wurde in etwa $\frac{1}{2}$ l Wasser gelöst und zum Sieden erhitzt. In diese Lösung wurde unter Einleitung von Wasserdampf $\frac{6}{20}$ Mol MoO_3 allmählich eingetragen. Nach längerem Kochen wurde das überschüssige MoO_3 abfiltriert, die grünliche

¹ Nach Oxydation des Salzes mit konzentrierter Salpetersäure wurde die Phosphorsäure mit Magnesiamixtur gefällt und dann als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ zur Wägung gebracht. Der Guanidingehalt wurde durch Bestimmung des Stickstoffs nach DUMAS ermittelt.

² A. PARRAVANO u. C. MARINI, *Atti R. Accadem. dei Lincei* [5] **15** II (1906), 203 und 305. [Bei der Konstitutionswasserbestimmung, die bei bestimmter Temperatur im Aluminiumblock ausgeführt wurde, ergab sich, daß das eine Molekül Wasser als Kristallwasser vorhanden ist.]

Lösung mit Bromwasser oxydiert und eingengt. Beim Erkalten fiel ein hellgelbes Kristallpulver aus, dessen Analyse auch zu der von ROSENHEIM und PINSKER aufgestellten Formel



führte.

Analyse:¹

Angewandte Substanz

2.0184 g

0.4036 g

1.0284 g

Gefunden:

0.1819 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

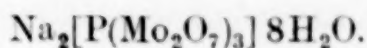
0.3068 g MoO_3

0.1343 g Na_2SO_4

2.51% P

76.01% MoO_3

4.32% Na



Berechnet:

Na 4.06

P 2.74

MoO_3 76.26

Gefunden:

4.32%

2.51%

76.01%

Diese Verbindung zeichnet sich durch sehr geringe Löslichkeit aus; es konnten deshalb physikalisch-chemische Untersuchungen der wässerigen Lösung dieses Salzes nicht ausgeführt werden. Immerhin ist es soweit noch löslich, daß man durch doppelte Umsetzung zu anderen Salzen dieser Reihe kommen kann. So erhält man durch doppelte Umsetzung einer verdünnten Lösung von Natriummolybdänsubphosphat mit Ammonium- und Guanidiniumchlorid sofort eine Ausfällung offenbar ganz unlöslicher amorpher Niederschläge. Diese Salze sind wegen ihrer amorphen Konsistenz kaum filtrierbar und von den beigemengten und adsorbierten Chloriden kaum zu befreien. Es wurde deswegen versucht, sie durch Erhitzen in wässriger Suspension im Bombenrohr auf 160° in kristallisierten Zustand überzuführen, aber auch diese Versuche waren vergeblich. Es war deshalb unmöglich, analysierbare reine Salze zu erhalten, wenn es

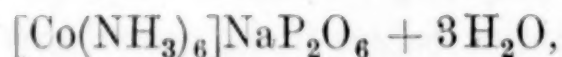
¹ Zur Phosphorbestimmung wurde die Substanz durch konzentrierte Salpetersäure oxydiert, in ammoniakhaltigem Wasser gelöst, aus der Lösung die Phosphorsäure mit Magnesiamixtur gefällt und als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ zur Wägung gebracht. In aliquoten Teilen des Filtrates wurde die Molybdänsäure durch Digestion mit gelbem Ammoniumsulfid in Ammoniumsulfomolybdänat übergeführt. Die Lösung wurde durch Schwefelsäure zersetzt, das ausgeschiedene Molybdäntrisulfid auf dem Goochtiiegel filtriert und durch Glühen in Molybdäntrioxyd übergeführt. Zur Natriumbestimmung wurde die Substanz gelöst, die Unterphosphorsäure mit einem möglichst kleinen Überschuß Ätzbaryts ausgefällt, aus dem Filtrat das überschüssige Barium durch Fällern mit Schwefelsäure entfernt, in der schwefelsauren Lösung das Natrium als Sulfat bestimmt.

auch nach dem qualitativen Befunde — es waren nämlich in der über dem Niederschlag stehenden Lösung keine Molybdänsulphat-Anionen nachweisbar — unzweifelhaft erschien, daß ein Ammonium- bzw. Guanidiniumsalz der Molybdänsäure-Unterphosphorsäure vorlag.

C. Natriumkobaltihexamminsubphosphat.

Es ist schon lange bekannt, daß dreiwertige Kobalt-Amminationen mit Pyrophosphaten äußerst schwer lösliche, charakteristische Salze bilden. So hat JÖRGENSEN¹ unter anderem das Natriumsalz $\text{Na}[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{P}_2\text{O}_7 + 11\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ dargestellt. Es wurde nun untersucht, ob die Unterphosphorsäure mit Kobaltihexamminen analoge Verbindungen eingeht.

Eine heiße konzentrierte Lösung von Hexamminkobaltitrichlorid $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ wurde mit einer heißen konzentrierten Lösung von $\text{Na}_2\text{PO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ versetzt, es schieden sich sofort bräunliche, glänzende kristallinische Schuppen aus, die gleich nach dem Erkalten abgesaugt wurden. Die Analyse dieses in Wasser unlöslichen Salzes führte zu der Formel:

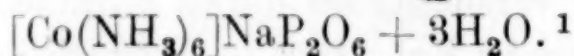


welches in der Tat dem von JÖRGENSEN zuerst dargestellten Natriumsalz völlig analog konstituiert ist.

Angewandte Substanz

Gefunden:

0.4064 g	0.0593 g Co	14.59% Co
0.6920 g	0.1240 g Na_2SO_4	5.80% Na
0.5080 g	0.0892 g Na_2SO_4	5.68% Na
0.2118 g	0.1152 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	15.16% P
0.3258 g	0.1758 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	15.04% P



¹ JÖRGENSEN, *Journ. prakt. Chem.* [2] **35** (1887), 441.

² Der Gehalt an Kobalt wurde schnellelektrolytisch bestimmt. Nachdem der Komplex durch Erwärmen mit wenig konzentrierter Schwefelsäure zersetzt worden war, wurden zur Lösung 30 ccm konzentrierter Ammoniak, sowie das gleiche Volumen Wasser und zur Erhöhung der Leitfähigkeit 2 g Natriumacetat hinzugefügt. Die Elektrolyse wurde bei einer Stromstärke von 3 Amp. ausgeführt. Zur Alkalibestimmung wurde aus der salzsauren Lösung des Salzes durch Zusatz von Ätzbaryt im Überschuß Kobalt und Unterphosphorsäure ausgefällt, in dem Filtrat das überschüssige Barium als Bariumsulfat ausgeschieden und abfiltriert, das Alkali sodann als Sulfat bestimmt. Zur Bestimmung des Phosphors wurde nach Oxydation der Substanz mit konzentrierter Salpetersäure die Phosphorsäure zunächst als Ammoniumphosphormolybdänat ausgefällt. Dieser Niederschlag wurde in ammoniakhaltigem Wasser gelöst und die Phosphorsäure sodann als Ammoniummagnesiumphosphat abgeschieden und als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ zur Wägung gebracht.

Berechnet:		Gefunden:
Co	14.88	14.59% Co
NH ₃	25.78	—
Na	5.80	5.80%; 5.68% Na
P	15.66	15.16%; 15.04% P
H ₂ O	13.63	—

Während hier eine vollständige Analogie der Unterphosphorsäure mit der Pyrophosphorsäure vorliegt, war in ihrem Verhalten gegen dreiwertiges Chrom keine Analogie nachzuweisen. Neutrale Pyrophosphate bilden, wie TRIANTAPHYLLIDES¹ gezeigt hat, mit dreiwertigen Chromsalzen Salze einer Chrompyrophosphorsäure, wie z. B. das Natriumsalz $\text{Na}[\text{CrP}_2\text{O}_7] + 5\text{H}_2\text{O}$.

Bei Zusatz einer Lösung des neutralen Natriumsubphosphates zu dreiwertigem Chromsalze dagegen erhielt man amorphen graublauen Niederschlag, der bei den verschiedenen Darstellungen nicht homogen zusammengesetzt war und wahrscheinlich ein einfaches Chromsubphosphat darstellte.

Die untersuchten Verbindungen lassen eine vollständige Analogie zwischen der Pyrophosphorsäure und der Unterphosphorsäure jedenfalls nicht erkennen. Ganz analog zusammengesetzt wie die entsprechende Pyrophosphorsäureverbindung ist offenbar nur das Natriumhexamminkobaltisubphosphat. Die Zusammensetzung dieses Salzes zwingt aber nicht dazu, bei der Unterphosphorsäure eine analoge Molekulargröße wie bei der Pyrophosphorsäure anzunehmen.

III. Zusammenfassung der Resultate.

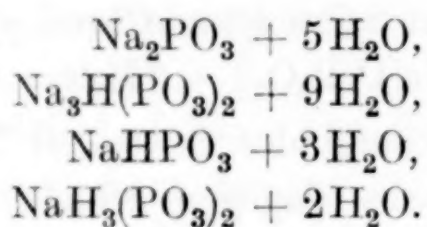
Vorstehende Experimentaluntersuchung wurde zu dem Zwecke ausgeführt, um weitere Aufschlüsse über die Salzbildung der Unterphosphorsäure zu erhalten und gegebenenfalls daraus Schlüsse zu ziehen, ob die Unterphosphorsäure mit der einfachen Formel H_2PO_3 oder mit der doppelten $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ zu belegen sei. Es wurden hierbei folgende Ergebnisse erzielt:

1. Es wurde die Wasserstoffionenkonzentration wässriger Lösungen der Salze $\text{NaHPO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{PO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ nach der SÖRENSENSchen Indikatormethode ermittelt und auf Grund der erhaltenen Ergebnisse eine alkalimetrische Titrationsmethode

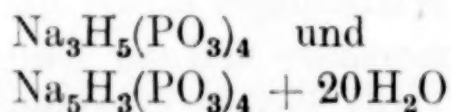
¹ T. TRIANTAPHYLLIDES, Inaug.-Diss. (1915).

für Alkalisubphosphate ausgearbeitet. Es wurde ferner festgestellt, daß beim Glühen nach vorheriger Oxydation NaHPO_3 in Metaphosphat NaPO_3 , und Na_2PO_3 in Pyrophosphat $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ übergeht. Auf Grund dieser Ermittlungen war es möglich, in Lösungen, die Unterphosphorsäure und Alkali enthielten, sämtliche Bestandteile in einfacher Weise analytisch festzustellen.

2. Mit Hilfe des unter 1. beschriebenen Verfahrens wurde die Isotherme des Systems $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_4-\text{H}_2\text{O}$ für 30° untersucht und ermittelt, daß mit Sicherheit unter diesen Bedingungen die folgenden 4 Salze existieren:

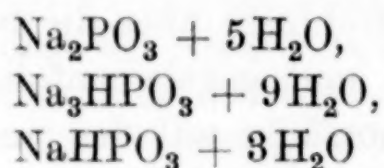


Es waren Anzeichen vorhanden, daß sich eventuell in einem sehr beschränkten Existenzgebiet auch noch die beiden Salze



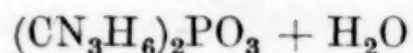
bilden. Aus der Existenz dieser Salze läßt sich jedoch nicht unbedingt die Schlußfolgerung ziehen, daß die Unterphosphorsäure die Formel $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ haben muß. Vielmehr können diese Verbindungen auch Assoziationsprodukte von Subphosphaten der Zusammensetzung RHPO_3 und R_2PO_3 untereinander und mit H_2PO_3 sein.

3. Es wurde die Löslichkeitskurve der Salze:



genau bestimmt.

4. Es wurde die Formel des Guanidiniumsubphosphates ermittelt und festgestellt, daß dieselbe entgegen der früheren Annahme als



sich ergibt. Es wurde das Natriummolybdänsphosphat von der Formel $\text{Na}_2[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ dargestellt und genau untersucht. Es

wurde festgestellt, daß neutrales Natriumsubphosphat mit Hexamminkobaltkationen das charakteristische Salz

$$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{NaP}_2\text{O}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$$
bildet.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. ROSENHEIM, spreche ich auch an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine freundliche Unterstützung während ihrer Ausführung meinen verbindlichsten Dank aus.

Berlin N., *Wissenschaftl. Chem. Laboratorium.*

Bei der Redaktion eingegangen am 1. April 1916.

Über die Bestimmung der Dissoziationstemperaturen mit Hilfe von Abkühlungs- und Erhitzungskurven, insbesondere über diese Bestimmung beim Kobaltoxydoxydul.

Von J. ARVID HEDVALL.

Mit 2 Figuren im Text.

Über die Abhängigkeit der Dissoziationsdrucke von der Temperatur liegen für Oxyde eine Reihe von Arbeiten verschiedener Forscher¹ vor. Diese Bestimmungen sind durchweg nach der statischen Methode durchgeführt; indem man bei konstanter Temperatur den Dissoziationsdruck des Sauerstoffs sich einstellen ließ. Wenn die Geschwindigkeiten der Dissoziation und der ihr umgekehrt verlaufenden Reaktion groß sind, so kann man behufs Feststellung der Gleichgewichtstemperaturen für einen gegebenen Druck auch in der Weise verfahren, daß man den Druck unverändert erhält und die Temperatur steigen oder fallen läßt. Hierbei beobachtet man die Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit. Wenn die Voraussetzung eines schnellen Reaktionsverlaufs zutrifft, so erscheinen auf den Erhitzungs- und Abkühlungskurven Intervalle minimaler Temperaturveränderung. Die Anwendung dieses Verfahrens würde uns auch zu Vorstellungen führen über die Geschwindigkeit der Einstellung der betreffenden Gleichgewichte, über die wir so wenig wissen, da, wie erwähnt, ausschließlich nach der statischen Methode gearbeitet wurde.

Die Dissoziation des Co_3O_4 in CoO und O_2 ist durch eine große Reaktionsgeschwindigkeit ausgezeichnet und dasselbe gilt für die entgegengesetzte Reaktion $\text{CoO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4$. In diesem Falle kann man für konstanten Druck, z. B. den Atmosphärendruck, die Gleichgewichtstemperatur in der beschriebenen Weise bestimmen.

¹ FOOTE und SMITH ($\text{CuO} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$; $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{CoO} + \text{O}_2$), *Journ. amer. chem. Soc.* **30**, 1344; WALDEN ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$), l. c. 1350; WÖHLER ($\text{PdO} \rightleftharpoons \text{Pd} + \text{O}_2$), *Zeitschr. f. Elektrochem.* **12**, 781; WÖHLER und FOSS ($\text{CuO} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$), *Zeitschr. f. Elektrochem.* **12**, 783; WÖHLER und WITZMANN, Zersetzung von Iridiumoxyden, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **14**, 97; MEYER und RÖTTERS ($\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$; $\text{MnO}_2 \rightleftharpoons \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$), *Z. anorg. Chem.* **57**, 104.

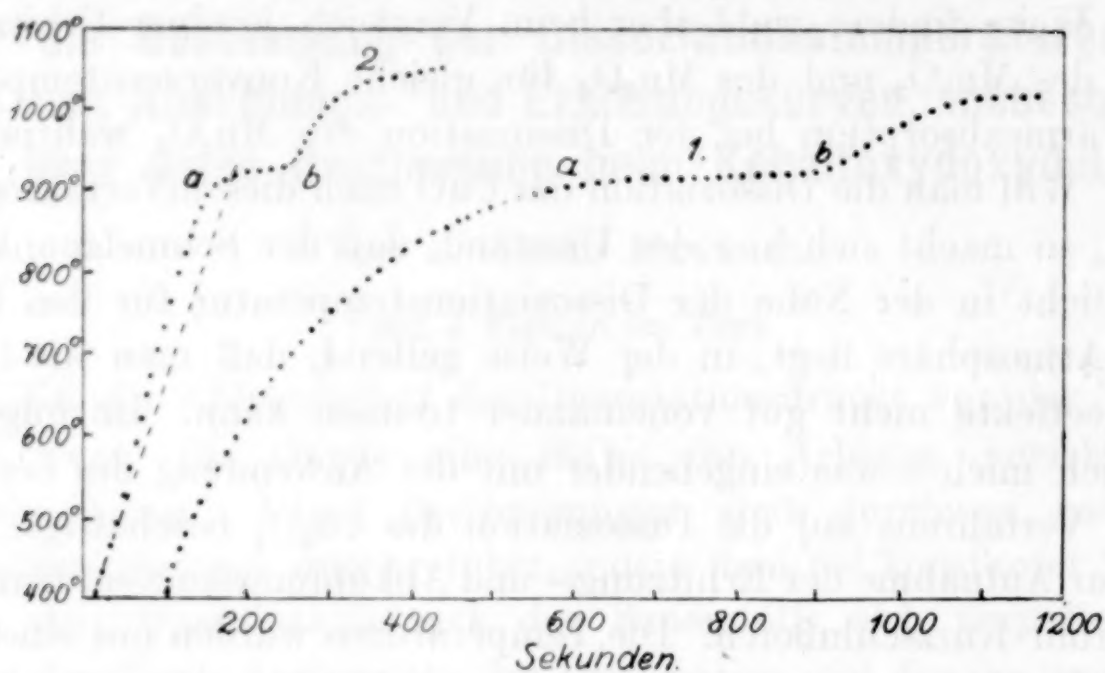
Die Dissoziation des Mn_2O_3 in Mn_3O_4 und O_2 geht sehr erheblich langsamer vor sich, so daß man die betreffende zum Druck von einer Atmosphäre gehörende Gleichgewichtstemperatur nicht mehr in dieser Weise finden, wohl aber beim Vergleich je einer Erhitzungskurve des Mn_2O_3 und des Mn_3O_4 für gleiche Konvergenztemperatur die Wärmeabsorption bei der Dissoziation des Mn_2O_3 wahrnehmen kann. Will man die Dissoziation des CuO nach diesem Verfahren studieren, so macht sich hier der Umstand, daß der Schmelzpunkt des CuO dicht in der Nähe der Dissoziationstemperatur für den Druck einer Atmosphäre liegt, in der Weise geltend, daß man die beiden Wärmeeffekte nicht gut voneinander trennen kann. Im folgenden habe ich mich etwas eingehender mit der Anwendung des beschriebenen Verfahrens auf die Dissoziation des Co_3O_4 beschäftigt.

Zur Aufnahme der Erhitzungs- und Abkühlungskurven diente der Kohlerohr-Kurzschlußofen. Die Temperaturen wurden mit einem bei den Schmelztemperaturen von Antimon (630.6° , gef.: 623.4°) und Gold (1064° , gef.: 1043°) geeichten Platin-Platinrhodiumelement und einem Millivoltmeter von Siemens & Halske bestimmt. Als Erhitzungsgefäße haben sich die Porzellanrohre „Extra P“ von Haldenwanger bewährt; auf diese Masse wirkten die Kobaltoxyde nur sehr wenig ein. In diese Porzellanrohre wurden 5 bis 6 g der zu untersuchenden Oxyde gebracht und durch Klopfen und schwaches Pressen zusammengedrückt und in diese Masse das geschützte Thermoelement so eingeführt, daß die Lötstelle des Elements in der Mitte des Oxydpulvers sich befand. Die Konvergenztemperatur, die Temperatur, die sich nach längerem Erhitzen einstellt, wurde so gewählt, daß sie 100 bis 200° über der Temperatur der zu erwartenden Verzögerung lag.

Bestimmt man für Co_3O_4 in der beschriebenen Weise eine Erhitzungskurve, so findet man eine Kurve der Form 1 (Fig. 1).

Zwischen den Temperaturen a und b verläuft die Sauerstoffabgabe. Nachdem diese bei der Temperatur b beendet ist, steigt dieselbe wieder schneller an. Kurven dieses Typus erhält man beim Erhitzen von Co_3O_4 verschiedener Herstellungsweisen. Es ist ziemlich gleichgültig, ob man das Co_3O_4 aus Nitrat oder Carbonat bei 450° darstellt. Auch ein Oxydoxydul, welches sich beim Verglimmen von pyrophorischem CoO , hergestellt durch Erhitzen von Kobaltcarbonat im Stickstoffstrom bei 300° , bildet, verhält sich ganz ähnlich. Erhitzt man Co_2O_3 , so wandelt es sich schon weit unterhalb

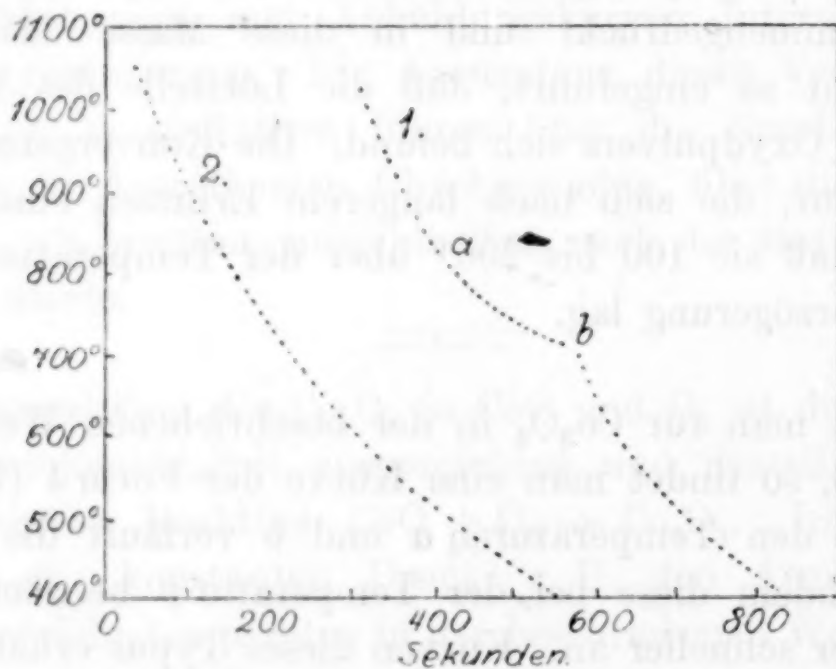
der Temperatur a unter Abgabe eines Teils seines Sauerstoffs in Co_3O_4 um. Die diesen Vorgang begleitende Wärmeabsorption beeinflusst aber bei den hier zu beobachtenden Temperaturen nicht die Krüm-



1. Erhitzungskurve von Co_3O_4 { unabhängig der Herstellungsweise
und des Erhitzungsgases.
2. „ „ „ CoO in O_2 .

Fig. 1.

mung der Erhitzungskurve. Läßt man das oberhalb der Temperatur b erhitzte Oxydoxydul im Sauerstoff abkühlen, so erhält man Abkühlungskurven von der Form 1 (Fig. 2).



1. Abkühlungskurve von CoO in O_2 .
2. „ „ „ CoO in N_2 und CO_2 .

Fig. 2.

Zwischen den Temperaturen a und b nimmt hier das Oxydul Sauerstoff unter Bildung von Oxydoxydul auf, und zwar ist gleich nach dem Überschreiten der Gleichgewichtstemperatur die Menge

des aufgenommenen Sauerstoffs gering und erreicht erst 100 bis 200° tiefer ihren maximalen Betrag, wie aus den Abkühlungskurven zu entnehmen ist. Läßt man die Abkühlung des CoO aber in CO_2 oder N_2 vor sich gehen, so kann die Rückbildung des Co_3O_4 natürlich nicht eintreten, und man erhält Abkühlungskurven der Form 2 (Fig. 2), auf der sich keine Verzögerung findet. Bei der Abkühlung vom CoO in O_2 findet also eine Verzögerung der Abkühlung innerhalb eines Temperaturintervalls von 50 bis 150° statt, und zwar ist die in der Zeiteinheit absorbierte Menge des Sauerstoffs zu Beginn nur sehr gering, der Knick bei *a* wird bei Darstellung der Kurve in vergrößertem Maßstabe deutlicher, zu Ende des Intervalls ist er am größten, so daß sich hier ein Effekt ausbildet, der einem Haltepunkt ähnelt. Läßt man die Abkühlung des Oxyduls aber in Luft vor sich gehen, so ist die mit der Oxydation verbundene Wärmeentwicklung sehr viel geringer. Der Knick bei *a* ist dann nicht zu finden, und die haltepunktsähnliche Verzögerung bei *b* ist nur in besonders günstigen Fällen gerade zu merken. Die Verzögerung der Oxydation in Luft ist offenbar auf die Bildung eines Polsters von Stickstoff am CoO zurückzuführen. Beim Erhitzen im O_2 -Strom von CoO , dargestellt aus Kobaltocarbonat durch Erhitzen im CO_2 bei etwa 500°, erhält man Kurven des Typus 2 (Fig. 1). Von etwa 450° an ist diese Erhitzungskurve konvex zur Zeitachse gekrümmt, während sonst die Erhitzungskurven eine konkave Krümmung zeigen. Diese konvexe Krümmung ist auf die Oxydation des CoO zurückzuführen. Daß sich eine nicht unbedeutende Menge von Co_3O_4 während der Erhitzung bis etwa 900° gebildet hat, ist aus dem Auftreten der haltepunktsähnlichen Verzögerung zwischen den Temperaturen *a* und *b* zu ersehen. Allerdings ist die Oxydation nicht vollständig, denn sonst müßte die Zeitdauer der Verzögerung zwischen *a* und *b* sehr viel erheblicher sein.

Man kann sich also aus den Erhitzungs- und Abkühlungskurven der Kobaltoxyde über ihre Dissoziation und Oxydation ein Bild machen. Würde man diese Versuche bei verschiedenen Drucken ausführen, so könnte man auf diesem Wege zur Feststellung der Temperaturdruckkurven gelangen, welche die betreffenden Gleichgewichte beschreiben. Dieses Verfahren ist auch zur Feststellung gewisser Unterschiede hinsichtlich der Oxydation und Dissoziation verschiedener Präparate von CoO , Co_3O_4 und Co_2O_3 sehr geeignet. Hierüber geben folgende Tabellen Aufschluß.

Tabelle I.

CoO, durch Glühen vom Carbonat in N₂ bei etwa 600° hergestellt.

Erhitzung						
Versuchsnummer	Gas	Kurventypus	Haltepunkt-ähnliches Verzögerungsintervall	Mittelpunkt des Intervalls	Mittelwert der Bestimmungen	Konvergenztemperatur
1	Luft	2, Fig. 1	934—946°	940°	938°	ca. 1150°
2	O ₂	2, Fig. 1	930—942°	936°		ca. 1200°
Abkühlung						
1	Luft	1, Fig. 2	ca. 812—723°			
2	O ₂	1, Fig. 2	819—666°			

Tabelle II.

Co₃O₄, durch Erhitzung des Carbonats bei 450° hergestellt.

Erhitzung						
Versuchsnummer	Gas	Kurventypus	Haltepunkt-ähnliches Verzögerungsintervall	Mittelpunkt des Intervalls	Mittelwert der Bestimmungen	Konvergenztemperatur
1	N ₂	1, Fig. 1	918—923 °	922.5 °	922 °	ca. 1100 °
2	N ₂	1, Fig. 1	916—926 °	921 °		ca. 1000 °
3	CO ₂	1, Fig. 1	917—923 °	920 °		ca. 1100 °
4	Luft	1, Fig. 1	921—925 °	923 °		ca. 1000 °
5	O ₂	1, Fig. 1	913—935 °	924 °		ca. 1150 °
Abkühlung						
5	O ₂	1, Fig. 2	806—745 °			
6	O ₂	1, Fig. 2	807—706 °			

Tabelle III.

Co₃O₄, durch selbständige Oxydation von pyrophorischem CoO an der Luft hergestellt.

Erhitzung				
Gas	Kurventypus	Haltepunktähnliches Verzögerungsintervall	Mittelpunkt des Intervalls	Konvergenztemperatur
N ₂	1, Fig. 1	909—915°	912°	ca. 1100°

Tabelle IV.

Co₃O₄, durch Erhitzung des Nitrats bei 450° hergestellt.

Erhitzung						
Versuchsnummer	Gas	Kurventypus	Haltepunkt-ähnliches Verzögerungsintervall	Mittelpunkt des Intervalls	Mittelwert der Bestimmungen	Konvergenztemperatur
1	N ₂	1, Fig. 1	950—958°	954°	952°	ca. 1150°
2	N ₂	1, Fig. 1	953—957°	955°		ca. 1050°
3	Luft	1, Fig. 1	946°	946°		ca. 1200°

Tabelle V.

Co₃O₄, durch O₂-Abgabe bei Erhitzung von Co₂O₃ hergestellt.

Erhitzung						
Versuchsnummer	Gas	Kurventypus	Haltepunkt-ähnliches Verzögerungsintervall	Mittelpunkt des Intervalls	Mittelwert der Bestimmungen	Konvergenztemperatur
1	N ₂	1, Fig. 1	898—913°	905.5°	906°	ca. 1050°
2	N ₂	1, Fig. 1	893—903°	898°		ca. 1050°
3	CO ₂	1, Fig. 1	904—914°	909°		ca. 1050°
4	Luft	1, Fig. 1	893—913°	903°		ca. 1050°
5	O ₂	1, Fig. 1	910—920°	915°		ca. 1050°
Abkühlung						
5	O ₂	1, Fig. 2	796—758°			

Tabelle VI.

Wirkung der Erhitzungsdauer auf die Geschwindigkeit der Dissoziation und Oxydation. Präparat = Tab. I.

Gas	Kurventypus	Erhitzungsdauer in N ₂ bei 800°	Haltepunkt-ähnliches Intervall	Mittelpunkt des Intervalls	Konvergenztemperatur
Luft	1, Fig. 1	0 Min.	934—946°	940°	ca. 1150°
Luft	1, Fig. 1	15 Min.	941—951°	946°	ca. 1000°
O ₂	2, Fig. 1	0 Min.	930—942°	936°	ca. 1200°
O ₂	2, Fig. 1	15 Min.	951°	951°	ca. 1050°
O ₂	1, Fig. 1	30 Min.	959°	959°	ca. 1000°

Die Temperaturen der Mittelpunkte des Verzögerungsintervalls werden nur dann mit den Gleichgewichtstemperaturen zusammenfallen, wenn die Geschwindigkeit der betreffenden Reaktion so groß ist, daß in jedem Augenblick das Gleichgewicht besteht. Wenn diese Bedingung nicht erfüllt ist, so wird die Mittelpunktstemperatur des Intervalls bei der Erhitzung zu hoch und bei der Abkühlung zu niedrig gefunden werden. Aus den Tabellen ist zu ersehen, daß die Mittelpunktstemperatur beim Erhitzen um so höher liegt, je kompakter das betreffende Oxyd war. So ist das Co₃O₄, hergestellt aus Nitrat bei 450°, kompakter als das Co₃O₄ aus Carbonat bei 450°. Dementsprechend findet man für jenes den Mittelpunkt des Intervalls zu 952°, während für dieses 922° gefunden wird. Oder das, bei der Erhitzung im Sauerstoff von dem bei 600° aus Carbonat dargestellten CoO, gebildete Co₃O₄ zeigt eine Mittelpunktstemperatur des Intervalls von 938°, während das aus Carbonat bei 450° dargestellte Co₃O₄ 922° zeigt. Man darf also sagen, daß je stärker die

Sinterung oder Feuerschwindung des Präparates war, desto geringer ist seine Dissoziations- und Oxydationsgeschwindigkeit. Die Wirkung der Zeitdauer der Erhitzung von CoO in Stickstoff bei 800° wird durch die Tabelle VI erläutert. Je länger das CoO zuvor in N_2 erhitzt wurde, um so höher liegt die Temperatur des Intervallmittelpunktes, wenn das CoO nochmals in O_2 oder in Luft erhitzt wird. Der Einfluß der Feuerschwindung auf die Geschwindigkeit der Oxydation tritt hier auch deutlich hervor, indem schon nach einer Erhitzung während 30 Minuten in Stickstoff die Kurve, die die nachfolgende Erhitzung des CoO in O_2 darstellt, keine Konvexität gegen die Zeitachse zeigt (Form 2, Fig. 1), sondern einen ganz normalen Verlauf (Form 1, Fig. 1).

FOOTE und SMITH¹ haben die Dissoziationsdrucke des Co_3O_4 in Abhängigkeit von der Temperatur nach der statischen Methode verfolgt. Interpoliert man aus ihrer Kurve für den Druck von 750 mm (der Barometerstand, unter dem meine Versuche ausgeführt wurden) die Gleichgewichtstemperatur, so erhält man dieselbe zu 965° . Wahrscheinlich haben FOOTE und SMITH ihre Bestimmungen von tieferen Temperaturen ausgehend zu höheren hin fortgesetzt; sie haben also wahrscheinlich ihr Co_3O_4 viele Stunden lang höheren Temperaturen ausgesetzt, so daß sich ihre Dissoziationsdrucke auf ein sehr kompaktes Co_3O_4 beziehen. Mit der von ihnen für den Druck von 750 mm gefundenen Gleichgewichtstemperatur von 965° ist daher die von mir gefundene höchste Temperatur von 959° zu vergleichen, die sich auf das kompakteste von mir untersuchte Co_3O_4 bezieht. Bei längerem Erhitzen des CoO wird diese Temperatur wohl noch ein wenig steigen.

Man gelangt also auf zwei verschiedenen von einander ganz unabhängigen Wegen zu demselben Resultat.

Ich möchte Herrn Professor G. TAMMANN meinen ergebensten Dank für seine wertvollen Ratschläge aussprechen.

¹ *J. amer. chem. Soc.* 30, 1347.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie, im März 1916.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. März 1916.

Über die Bildung von Kobaltaluminat, Kobaltorthostannat und Rinmans Grün.

Von J. ARVID HEDVALL.

Im Anschluß an meine früheren Mitteilungen über die Reaktionen von Kobaltoxydul mit Aluminiumoxyd, Zinndioxyd und Zinkoxyd¹ möchte ich folgendes über die Bildungsbedingungen der betreffenden Reaktionsprodukte mitteilen. Da die hier in Frage kommenden Reaktionsprodukte in den nicht geschmolzenen Oxydgemischen gebildet werden, und da sie sehr leuchtende und ganz andere Farben als die reinen Oxydkomponenten besitzen, kann das Eintreten und das Fortschreiten der Reaktion durch Probenentnahmen nach dem Erhitzen während einer gewissen Zeit bei einer bestimmten Temperatur sehr bequem beobachtet werden.

Die Erhitzungen der sorgfältig gemischten Oxyde wurden mit dem Kohlerohrfen in den Porzellantiegeln „Extra P“ von HALDENWANGER² vorgenommen; die Temperaturmessungen wurden mit einem Platin-Platinrhodiumelement und einem Millivoltmeter von Siemens & Halske ausgeführt.

Es stellte sich in allen Fällen heraus, daß die Temperaturen, die dem Anfang der Reaktion entsprechen, verschieden waren, je nachdem das Oxydgemisch langsam oder schnell bis zu der betreffenden Temperatur erhitzt wurde, und zwar so, daß die Temperatur des Reaktionseintretens höher liegt, je langsamer die Erhitzung war. Es wurde überdies auch beobachtet, daß verschieden dargestellte Kobaltoxyde sich verschieden in dieser Hinsicht verhielten, und zwar in der Weise, daß, wenn das Oxydgemisch das bei 450° aus Nitrat dargestellte Co_3O_4 enthielt, die Temperatur höher gefunden wurde, als wenn das aus Karbonat bei 450° dargestellte Co_3O_4 angewendet wurde. Es treten also hier genau dieselben Ein-

¹ Z. anorg. Chem. 93 (1915), 313; 92 (1915), 301, 369; 86 (1914), 201. Über Reaktionsprodukte von Kobaltoxyden und anderen Metalloxyden bei höheren Temperaturen. Diss. Upsala 1915.

² Vgl. HEDVALL, Z. anorg. Chem. 95 (1916).

wirkungen der Feuerschwindung auf, wie bei der von mir neulich beschriebenen Dissoziation von Kobaltoxydoxydul¹, indem ein kompaktes Oxyd sowohl eine höhere Dissoziationstemperatur, wie auch eine höhere Reaktionstemperatur mit den hier in Frage kommenden Oxyden zeigt, als ein weniger kompaktes Oxyd.

Für das Kobaltaluminat, $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, gibt die Tabelle über die besprochenen Verhältnisse einen Aufschluß. Da die Feuerschwindung des Aluminiumoxyds sich erst bei höheren Temperaturen merkbar machte, dürfte wohl die verschiedene Behandlung des Kobaltoxydoxyduls in diesem Falle allein die Ursache der Temperaturunterschiede sein.

Oxydart	Ver- suchs- nummer	Dauer der vorhergehenden Erhitzung	Temperatur der vorhergehenden Erhitzung	Temperatur des Reaktions- eintretens
CoO durch Glühen von Carbonat in N_2 dargestellt	1	0 Minuten	—	etwa 925°
Gefälltes Gemisch ²	2	0 "	—	" 925°
	3	0 "	—	" 925°
Co ₃ O ₄	4	5+5 "	725°, 825°	" 950°
aus Karbonat	5	5 "	900°	" 975°
bei 450°	6	5+5 "	825°, 925°	" 1025°
	7	5+5 "	900°, 975°	" 1025°
	8	5+5+5 "	825°, 925°, 975°	" 1025°
Co ₃ O ₄ aus Nitrat	9	0 "	—	" 975°
bei 450°	10	10 "	950°	" 1025°

Die Temperatur des Beginns der Reaktion liegt also zwischen 925 und 1025°. Zwischen 900 und 950° wurde die Gleichgewichtstemperatur für CoO und O_2 beim Druck einer Atmosphäre gefunden.³ Da die Dissoziationstemperatur mit der Temperatur des Beginns der Reaktion sehr nahe zusammenfällt, so könnte man vermuten, daß das CoO im Status nascens besonders reaktionsfähig

¹ Vgl. *Z. anorg. Chem.* **95** (1916).

² Eine Lösung von Kobaltonitrat und Kalialaun wurde nach SCHLUMBERGER, *Bull. soc. chim.* [3] **13** (1895), 46, mit Soda gefällt, getrocknet, gepulvert, gewaschen und bei 450° erhitzt, um in der Weise ein inniges Gemisch zu bekommen.

³ Vgl. HEDVALL, *Z. anorg. Chem.* **95** (1916).

ist. Das Zusammenfallen der Dissoziationstemperatur und der des Beginns der Reaktion ist aber nur ein zufälliges, denn die Bildung des Kobaltaluminats tritt bei 925° auch ein, wenn man Tonerde mit Kobaltoxydul im Stickstoffstrom erhitzt.

Über den Verlauf der Reaktion selbst wurden folgende Beobachtungen gemacht.

Damit die Reaktion praktisch in 10 Minuten zu Ende geht, muß man das Reaktionsgemisch: $1\text{CoO} + 1\text{Al}_2\text{O}_3$ oder $1\text{Co}_3\text{O}_4 + 3\text{Al}_2\text{O}_3$ nach Eintritt der Reaktion bei 925° auf 1000° erhitzen. Um in einem Gemisch, welches die Temperatur des Beginns der Reaktion bei 1025° besaß, die Reaktion in 10 Minuten zu Ende zu führen, mußte auf 1075 bis 1100° erhitzt werden. Man bemerkt auch hier den Einfluß der Feuerschwindung auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Diese Angaben gelten für den Fall, daß sich fast ausschließlich die blaue Verbindung $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ bildet. In der Regel enthält aber das blaue Aluminat wechselnde Mengen des grünen $7\text{CoO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$. Wenn die Bildung dieses grünen Aluminats, die des blauen begleitet, so wird durch Entziehung von Tonerde aus dem Reaktionsgemisch die Geschwindigkeit der Reaktion erheblich vermindert. Die grünblauen Produkte gehen bei 1250° im Laufe von etwa 20 Minuten in das rein blaue $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ über. Wenn Kaliumchlorid als Flußmittel angewendet wird, wie in meiner früheren Arbeit über die Kobaltaluminat¹, wird das $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ schon beim Schmelzpunkt von $\text{KCl} - 776^{\circ} -$ reichlich gebildet. Ein Lösungsmittel beschleunigt also auch den Verlauf dieser Reaktion.

Genau in derselben Weise wurde nun die Reaktion zwischen Kobaltoxydul oder Kobaltoxydoxydul und Zinndioxyd untersucht, wobei nur eine Verbindung Co_2SnO_4 gebildet wird.² Die Wirkungen der Feuerschwindung auf die Temperatur des Beginns der Reaktion und die Geschwindigkeit derselben lassen sich auch in derselben Weise, wenn auch nicht gerade so deutlich wie beim Kobaltblau, beobachten. Die Temperatur des Beginns der Reaktion bei direkter, ziemlich schneller Erhitzung liegt für das grüne Kobaltorthostannat bei etwa 1000° ; für ein schon vorher erhitztes Gemenge liegt sie bei etwa 1075° . Die Stannatbildung selbst scheint

¹ Vgl. *Z. anorg. Chem.* **92** (1915), 301.

² Vgl. HEDVALL, *Z. anorg. Chem.* **92** (1915), 369.

mit etwas größerer Geschwindigkeit als die Aluminatbildung zu verlaufen. Auch in Gegenwart von KCl liegt die Bildungstemperatur des Stannats höher als die des Aluminats, nämlich bei etwa 1000°. Das KCl scheint in diesem Falle nicht als Katalysator zu wirken.

Die Bildungstemperatur von Rinmansgrün aus CoO oder Co_3O_4 und ZnO liegt bei 790 bis 800°. Ohne Zusatz von KCl verläuft die Reaktion viel langsamer als die Bildung von Aluminat oder Stannat, was wohl mit der Bildung von Mischkristallen zusammenhängt.¹

Ich möchte an dieser Stelle Hrn. Prof. G. TAMMANN meinen ergebensten Dank aussprechen.

¹ Vgl. HEDVALL, *Z. anorg. Chem.* **86** (1914), 201 u. **93** (1915), 313.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie im April 1916.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. April 1916.

Die „angebliche“ Bedeutung der salpetrigen Säure bei der Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure durch Oxydation von Hydrazin.

(Erwiderung auf die gleichnamige Abhandlung von A. W. BROWNE und O. R. OVERMAN.¹⁾)

Von FRITZ SOMMER.

Die kürzlich erschienene Abhandlung von A. W. BROWNE und O. R. OVERMAN gibt mir Veranlassung, noch einmal auf die Frage der Hydrazinoxidation zurückzukommen. Bekanntlich stehen A. W. BROWNE und eine Reihe seiner Schüler², vor allem SHETTERLY, auf dem Standpunkt, daß die Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure bei der Oxydation von Hydrazin mittels Stoffen, welche keinen Stickstoff enthalten wie z. B. Wasserstoffsuperoxyd, Kaliumchlorat und Kalumpersulfat, durch die anfängliche Bildung intermediärer Kondensationsprodukte wie „Buzylen“ $\text{HN}=\text{N}-\text{NH}\cdot\text{NH}_2$ oder „Aminotriimid“ $\text{NH}_2\cdot\text{N}\begin{smallmatrix} \text{NH} \\ | \\ \text{NH} \end{smallmatrix}$ zu erklären sei. Im Gegensatz zu dieser Auffassung habe ich³ vor einiger Zeit für den Mechanismus der BROWNE-SHETTERLYschen Synthese auf Grund von Versuchen über die Bildungsgeschwindigkeit von Stickstoffwasserstoffsäure aus Hydrazin und salpetriger Säure in saurer Lösung eine andere Hypothese aufgestellt, die sich meines Erachtens enger an die praktischen Erfahrungen anschließt und infolgedessen einen größeren Grad von Wahrscheinlichkeit für sich in Anspruch nimmt. Meine Auffassung des Oxydationsprozesses drückte ich kurz in dem Satze aus: „Das Auftreten von Stickstoffwasserstoffsäure bei der Oxydation von Hydrazin nach BROWNE und SHETTERLY ist ein scharfes Reagens, ob sich während der Reaktion intermediär salpetrige Säure gebildet hat.“ — Die Synthese von BROWNE und SHETTERLY wurde dadurch

¹ Z. anorg. Chem. 94 (1916), 217—239.

² Literatur siehe in der Arbeit von A. BROWNE und O. R. OVERMAN.

³ Z. anorg. Chem. 86 (1914), 73—78.

also auf die bekannte CURTIUSSCHE Reaktion zurückgeführt. Diese Auffassung begründete ich mit der wohlbekannten Tatsache, daß eine Amidogruppe unter passenden Bedingungen relativ leicht zu salpetriger Säure oxydiert werden könne. Die mannigfachen Literaturangaben über die Oxydation des Ammoniaks zu salpetriger Säure schienen dies zu beweisen. Daß ein derartig verlaufender Oxydationsprozeß des Ammoniaks vornehmlich mit Reagentien, die BROWNE und SHETTERLY zur Erzielung guter Ausbeuten an Azoimid benutzten, zu erreichen war, war der Hauptanlaß, meine Auffassung in der angegebenen Weise zu formulieren.

Ich schrieb daher, man könne in einfacher Weise annehmen, daß auch die Amidogruppen des Hydrazins, als eines Homologen der Ammoniakstickstoffwasserstoffreihe, in gleicher Weise zu salpetriger Säure oxydiert werden könnten und die salpetrige Säure sich mit dem überschüssigen Hydrazin momentan zu Stickstoffwasserstoffsäure umsetzen müßte. Wenn mir auch eine solche Auffassung aus rein chemischen Gründen als sehr wahrscheinlich vorkam, glaubte ich dennoch, da die Oxydation des Hydrazins zu salpetriger Säure bisher objektiv noch nicht festgestellt war, weiter gehen zu müssen und, um ganz ohne Hypothese auszukommen, die Bildung der salpetrigen Säure auf die Oxydation von intermediär aus Hydrazin entstandenem Ammoniak zurückführen zu können. Da die ganze Frage von mir nur theoretisch und nicht experimentell behandelt wurde — die Betrachtung über die Hydrazinoxidation waren eingeflochtene Bemerkungen innerhalb einer Arbeit über die Monotropie des Hydrazinnitrats — glaubte ich, zunächst eine solche Auffassung nicht außer Acht lassen zu dürfen, obgleich ich mir wohl bewußt war, daß die starke Verdünnung der BROWNE-SHETTERLYschen Versuchsanordnung ein Zustandekommen der fraglichen Reaktionen, so namentlich der Oxydation des Ammoniaks zu salpetriger Säure, eventuell nicht zulassen konnte. Meiner Auffassung gab ich vor allem auch deshalb Ausdruck, weil ich der Meinung war, daß eine eventuelle Diskussion über meine Auffassung der Hydrazinoxidation nie einseitig auf die Entstehung der salpetrigen Säure allein aus Ammoniak Bezug nehmen würde, sondern auf jeden Fall auch die von mir angedeutete, viel wahrscheinlichere Bildung der salpetrigen Säure direkt aus Hydrazin ins Auge fassen mußte. Tatsächlich haben aber nun BROWNE und OVERMAN in ihrer Erwiderung einzig und allein durch den Nachweis, daß unter den von BROWNE und SHETTERLY angegebenen Versuchsbedingungen

Ammoniak durch die in Frage kommenden Oxydationsmittel nicht zu salpetriger Säure oxydiert werden könne, die Frage über die Haltbarkeit meiner Annahme zu entscheiden geglaubt. Ohne auch nur die geringste Andeutung darüber zu machen, ob eventuell, wie von mir angegeben, eine direkte Oxydation des Hydrazins zu salpetriger Säure stattfinden könne, kommen BROWNE und OVERMAN auf Grund ihrer einseitig durchgeführten Versuche zu dem Schluß, daß meine Auffassung von der Hydrazinoxidation nicht haltbar sei. Ich glaube daher berechtigt zu sein, vorläufig die BROWNE-OVERMANSche Kritik zurückweisen zu können und ergänzende Versuche nach der von mir angedeuteten Richtung abzuwarten.

Auf gewisse allgemeine Betrachtungen über den Zerfall des Hydrazins bei Oxydationsprozessen möchte ich jedoch schon jetzt kurz zu sprechen kommen.

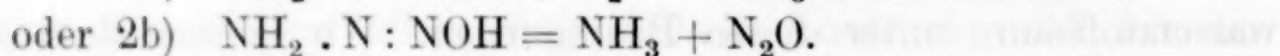
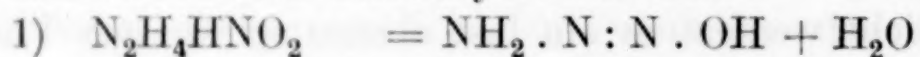
In den Vorstellungen, die sich BROWNE und seine Mitarbeiter von der Hydrazinoxidation machen, spielt das Auftreten von Ammoniak eine besondere Rolle. So schreiben z. B. BROWNE und OVERMAN über diesen Punkt (S. 224—25): „Die leichte Entstehung des Ammoniaks aus Hydrazin nach verschiedenen Verfahren bietet keine Gewähr dafür, daß der Mechanismus der zu seiner Entstehung führenden Reaktion auch einfach ist. Während der Mechanismus der Bildung von Ammoniak und Stickstoff durch Katalyse oder durch Reduktion des Hydrazins verhältnismäßig einfach sein kann, mag die Bildung von Ammoniak, das normalerweise ein Reduktionsprodukt des Hydrazins ist, bei der Oxydation von Hydrazin in verwickelterer Weise verlaufen. Die Trennung der Stickstoffatome in der Hydrazinmolekel durch Oxydation bietet im Hinblick auf ihre starke Neigung zum Entweichen als molekularer Stickstoff nach unserer Ansicht wenigstens ein fast ebenso schwieriges Problem wie die Vereinigung der Stickstoffatome bei der Bildung der Stickstoffwasserstoffsäure unter diesen Bedingungen. Wir können deswegen unmöglich damit übereinstimmen, wenn SOMMER sagt: „seine Bildung über das Tetrazon zu erklären, erscheint daher sehr gezwungen.“ Auf Grund unserer augenblicklichen Kenntnis über diesen Gegenstand können wir keine bessere Erklärung für die Bildung von Ammoniak geben, als die, daß erstens eine Molekel dieses Stoffes aus einem unbeständigen intermediären Kondensationsprodukt, das eine Kette von vier Stickstoffatomen wie Buzylen oder Aminotriimid enthält, abgespalten wird, wobei in beiden Fällen

die verbleibenden drei Atome ein Wasserstoffatom unter Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure zurückhalten, oder daß zweitens die Abspaltung von zwei Molekeln Ammoniak durch Hydrolyse aus einer Molekel Tetrazon stattfindet, wobei dann der zurückbleibende Stickstoff in Gasform auftritt.

Im Hinblick auf diese Überlegungen darf man wohl sagen, daß SOMMER, wenn er nicht eine neue und einfachere Erklärung der Bildung von Ammoniak als Oxydationsprodukt des Hydrazins geben kann, durch seine Auffassung dieser Reaktion als erste Stufe bei Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure durch Oxydation von Hydrazin eher die Angelegenheit verwickelter gestaltet, als vereinfacht.“

Auf diese Betrachtung von BROWNE und OVERMAN ist folgendes zu erwidern:

Bereits in meiner Abhandlung: „Über Hydrazinnitrite und ihre Zersetzungsprodukte“¹ konnte nachgewiesen werden, daß in einer einfachen wässerigen Lösung, die ein Mol Hydrazin auf ein bzw. zwei Mole salpetrige Säure enthält, die Oxydation des Hydrazins quantitativ in Richtung Ammoniak — Stickoxydul — Wasser verläuft. Dieser Vorgang, welcher sehr wahrscheinlich auf den Zerfall von undissoziiertem Hydrazinnitrit zurückzuführen ist, findet auch in saurer Lösung statt, allerdings erwartungsgemäß nur zu einem geringen Prozentsatz, da sich die Hauptmenge des Hydrazins unter diesen Bedingungen mit salpetriger Säure in einer Parallelreaktion zu Stickstoffwasserstoffsäure und Wasser umsetzt.² Unter der Annahme, daß die salpetrige Säure in normaler Weise eine Amidogruppe des Hydrazins angreift, geht das undissoziierte Hydrazinnitrit zunächst in das Amid der Untersalpetrigensäure über, das dann hydrolytisch in Ammoniak und untersalpetrige Säure bzw. direkt in Ammoniak und Stickoxydul zerfällt:



Trotz dieser so naheliegenden und selbstverständlich erscheinenden Auffassung, welche das Auftreten von Ammoniak in einfacher Weise erklärt, schreiben BROWNE und OVERMAN in bezug

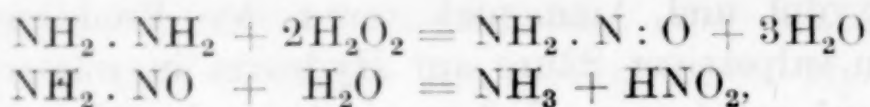
¹ F. SOMMER, *Z. anorg. Chem.* **83** (1913), 119.

² Diese Vorgänge sind neuerdings von mir in Gemeinschaft mit HEINRICH PINCAS in einer Arbeit: „Der Reaktionsmechanismus der Azoimidsynthese aus Hydrazin und salpetriger Säure“ exakt quantitativ untersucht worden. Die obige Auffassung besteht danach vollkommen zu Recht. Siehe *Ber.* **49** (1916), 250.

auf die Ammoniak-Stickoxydulbildung (S. 218): „Die Gegenwart von Stickoxydul und Ammoniak unter den Produkten der Einwirkung von salpetriger Säure auf Hydrazin in wässriger Lösung scheint darauf zu deuten, daß wenigstens ein beträchtlicher Teil sich so verhält wie gewisse Oxydationsmittel, die keinen Stickstoff enthalten“, und an einer anderen Stelle (S. 236): „Da wir nicht in der Lage sind, augenblicklich endgültig unsere Ansichten über den Mechanismus der Reaktion (zwischen Hydrazin und salpetriger Säure) aufzustellen, wollen wir hier einfach nochmals die bereits vor einiger Zeit ausgesprochene Ansicht wiederholen, daß in wässriger Lösung ein Teil der salpetrigen Säure sich möglicherweise einfach mit Hydrazin unter Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure kondensiert, während ein anderer Teil das Hydrazin unter Bildung von Stickstoffwasserstoff und Ammoniak zersetzt wie gewisse Oxydationsmittel, die keinen Stickstoff enthalten. Dieser zweite Vorgang muß nach unserer Ansicht die Bildung instabiler intermediärer Kondensationsprodukte bedingen, während die salpetrige Säure selbst wahrscheinlich zu untersalpetriger Säure oder Stickoxydul reduziert wird.“ Die „Buzylen-Aminotriimid-Theorie“ von BROWNE und SHETTERLY soll also auch hier ihre Gültigkeit haben, wo doch der wahre Sachverhalt schon vor längerer Zeit in einfachster Weise festgestellt ist.

Ich stimme der Ansicht von BROWNE und OVERMAN vollkommen bei, wenn sie sagen, daß die salpetrige Säure das Hydrazin in ähnlicher Weise angreift wie gewisse Oxydationsmittel, die keinen Stickstoff enthalten. Allerdings baue ich, wie gesagt, die Reaktion zwischen Hydrazin und salpetriger Säure nicht auf den unsicheren Voraussetzungen auf, welche BROWNE und SHETTERLY in bezug auf die Reaktion mit stickstofffreien Oxydationsmitteln machen, sondern halte umgekehrt für die Reaktion mit stickstofffreien Oxydationsmitteln die durchaus wahrscheinliche Formulierung der oben skizzierten und quantitativ studierten Reaktion mit salpetriger Säure für maßgebend. Danach kann man sich leicht vorstellen, daß zunächst auch Wasserstoffsuperoxyd oder Persulfat nur eine der beiden Amidogruppen des Hydrazins angreift. Hierdurch wird das Molekül bereits derart labil, daß unter den BROWNE-SHETTERLYschen Versuchsbedingungen momentaner hydrolytischer Zerfall stattfindet, wobei Ammoniak als Zersetzungsprodukt auftritt.

Formuliert man den Vorgang z. B. nach dem Schema:



so kann man die Ammoniakbildung und das Auftreten von salpetriger Säure, die sich momentan mit überschüssigem Hydrazin zu Stickstoffwasserstoffsäure umsetzen muß, ungezwungen erklären. Ich bin leider noch nicht in der Lage, diese Auffassung von der Hydrazinoxidation experimentell zu beweisen, da die Versuche über diesen Gegenstand unvollständig abgebrochen werden mußten. Doch besteht nach den bisher erhaltenen Resultaten Aussicht, das Amid der salpetrigen Säure, $\text{NH}_2 \cdot \text{N} : \text{O}$, das Nitrosamin, zu isolieren oder wenigstens seine Existenz in Lösung nachzuweisen.¹

Auf jeden Fall kann man nach den obigen Darlegungen sagen, daß die Bildung von Ammoniak bei der Oxydation des Hydrazins durchaus nicht ein derart „schwieriges Problem“ ist, wie BROWNE und seine Mitarbeiter es sich vorstellen. Die „unsymmetrische“ Oxydation des Hydrazins wird vielmehr in den meisten Fällen unter Ammoniakbildung vor sich gehen müssen.

¹ Daß organische Nitrosamine, z. B. das Diphenylnitrosamin, mit Hydrazin unter Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure und Diphenylamin reagiert, ist seit längerer Zeit bekannt. Siehe H. STAUDINGER: Verfahren zur Herstellung von Stickwasserstoffsäure bzw. stickstoffsäuren Salzen (D. R. P. 273667, Kl. 12i).

Berlin N., Wissenschaftlich Chem. Laboratorium, d. 7. März 1916.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. März 1916.

Beiträge zur Theorie der elektrolytischen Ionen Nr. 8.

Bestimmung der Beweglichkeit einiger anorganischer Komplexionen.

Von RICHARD LORENZ und I. POSEN.

Um die Frage zu prüfen, ob die von R. LORENZ angegebene Vorausberechnung der Wanderungsgeschwindigkeit elektrolytischer Ionen, die wir kürzlich an organischen Ionen¹ geprüft haben, sich auch bei anorganischen Komplexionen bewahrheiten würde, war es notwendig, deren Ionenbeweglichkeit zu bestimmen.²

Gleichzeitig untersuchten wir an einigen der betreffenden Komplexsalze die Überföhrungszahlen und setzten diese mit den Leitfähigkeitsmessungen in Verbindung, wobei uns in diesen Fällen die Bestätigung der chemischen Konstitution in die Hand fiel. Über die Theorie dieses Zusammenhanges für mehrwertige Salze haben wir kürzlich³ berichtet. Wenngleich von vornherein keine Abweichungen der chemischen Konstitution dieser Salze, d. h. der Art der Spaltung derselben in ihre Ionen und deren Zahl von den von A. WERNER gegebenen Anschauungen erwartet wurde, so lag uns, um vollkommen sicher zu gehen, tatsächlich die richtigen Ionenbeweglichkeiten zu erhalten, doch daran, innerhalb dieser Gruppe von physikochemischen Messungen die Konstitution auch auf rein physikochemischem Wege vorher wenigstens in einigen Fällen zu bestätigen. Es braucht kaum hervorgehoben zu werden, daß sie sich gemäß den WERNERSchen Anschauungen ergab. Es wurden folgende Salze untersucht:

1. $\{ \text{Co}(\text{NH}_3)_6 \} \text{Cl}_3$
2. $\{ \text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{Cl} \} \text{Cl}_2$

¹ Beiträge zur Atomistik Nr. 7. RICH. LORENZ und I. POSEN. Raumerfüllung und Beweglichkeit organischer Ionen. *Z. anorg. u. allg. Chem.* **94** (1916), 265.

² Siehe I. POSEN, Inaug.-Diss., Frankfurt a. M.

³ Beiträge zur Theorie der elektrolytischen Ionen Nr. 7. RICH. LORENZ und I. POSEN. Die elektrochemische Konstitutionsbestimmung von komplexen Salzen durch Überföhrung und Leitvermögen. *Z. anorg. u. allg. Chem.* **95** (1916) 340.

3. $\{ \text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{ Br} \} (\text{NO}_3)_2$
4. $\{ \text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{ Br} \} \text{Br}_2$
5. $\{ \text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{ NO}_2 \} \text{Cl}_2$
6. cis $\{ \text{Co}(\text{NH}_3)_4 (\text{NO}_2)_2 \} \text{Cl}$
7. trans $\{ \text{Co}(\text{NH}_3)_4 (\text{NO}_2)_2 \} \text{Cl}$
8. $\{ \text{Co en}_3 \} \text{Cl}_3$ (en = Äthylendiamin)
9. cis $\{ \text{Co en}_2(\text{NH}_3)_2 \} \text{Cl}_3$
10. $\{ \text{CoPy}_4\text{Cl}_2 \} \text{Cl}$ (Py = Pyridin)
11. $\{ \text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{ H}_2\text{O} \} \text{Cl}_3$
12. $\{ \text{Co}(\text{NH}_3)_4 (\text{H}_2\text{O})_2 \} \text{Cl}_3$
13. $\{ \text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \} \text{Cl}_2$
14. $\{ \text{Pt en}_2 \} \text{Cl}_2$
15. trans $\{ \text{Pt}(\text{NH}_3)_2 \text{ Py}_2 \} \text{Cl}_2$
16. $\{ \text{PtPy}_4 \} \text{Cl}_2$

Wir stellten uns diese Salze selbst her, sie wurden auf Reinheit geprüft und der chemischen Analyse unterworfen.¹ Wir besprechen im folgenden zuerst die Überführungsversuche und dann die Bestimmungen der Ionenbeweglichkeit aus dem Leitvermögen.

Überführungsversuche.

Die Überführungsbestimmungen wurden in dem von HOPFGARTNER² angegebenen Apparat ausgeführt. Als Anodengefäß wurden tubulierte Erlenmeyerkölbchen von 200 und 300 cm³ Inhalt, die mit einem Kautschukring an den Apparat angeschlossen wurden, verwendet. Der ganze Apparat mit dem Anodengefäß von 200 cm³ Inhalt faßte ursprünglich ungefähr 400 cm³. Aus Gründen, die später erörtert werden sollen, mußte in $\frac{1}{40}$ bis $\frac{1}{60}$ normalen Konzentrationen gearbeitet werden. Es zeigte sich dabei, daß die Konzentration der Mittelschicht in bezug auf das Anion regelmäßig abnahm, demnach ein Teil der Mittelschicht noch zum Kathodenraum gehörte. Es wurde deshalb ein Apparat konstruiert, dessen U-förmiger Schenkel ungefähr den doppelten Durchmesser besaß, wodurch allerdings der Mittelraum etwas verkleinert wurde. Auf diese Weise war der Kathodenraum bedeutend vergrößert. Der Gesamtinhalt betrug jetzt ungefähr 750 ccm. Auch wurde durch die Erweiterung des Querschnitts der Widerstand wesentlich herabgesetzt. Es zeigte sich

¹ Betreffend diesen Teil der Untersuchung muß auf die oben S. 81, Anm. 2 zitierte Arbeit von I. POSEN verwiesen werden.

² HOPFGARTNER: *Zeitschr. phys. Chem.* **25** (1898) 119.

jetzt, daß nach den Versuchen in diesem Apparat die Konzentration der Mittelschicht immer konstant geblieben war. Übrigens hatte auch die Abnahme der Konzentration der Mittelschicht den Anodenraum nicht beeinflußt¹, was daraus hervorgeht, daß bei mehreren Versuchen trotz verschieden großer Konzentrationsabnahme der Mittelschicht unter verschiedenen Bedingungen (die gleiche Überföhrungszahl erhalten wurde.

Scheibchen aus Filtrierpapier, wie sie HOPFGARTNER verwendete, wurden nicht benutzt.

Als Anodenmaterial diente Cadmium. Von vornherein war es nicht wahrscheinlich, daß das Cadmium aus der Lösung Kobalt ausfallen würde, da die Konzentration der Kobaltionen in den Komplexsalzlösungen sicher äußerst gering ist. Da aber über das Verhalten von Cadmium zu den Komplexionen nichts bekannt ist, wurde, um jeden Zweifel auszuschließen, folgender Versuch angestellt:

Ein Cadmiumregulus wurde an einer Seite angeschliffen und auf der Poliermaschine genau nach Art und Vorschrift einer metallographischen Probe auf Hochglanz poliert. Die anderen Seiten des Regulus waren in Paraffin eingebettet. Die so vorbereitete Probe wurde in die in Betracht kommenden Salzlösungen gelegt. Es zeigte sich, daß nach 24 Stunden die Salzlösungen keine analytisch nachweisbare Spur Cadmium enthielten. Der Regulus selbst wurde unter dem Metallmikroskop beobachtet. Er ließ keine Veränderung der Oberfläche erkennen. Mit amalgamiertem Cadmium waren die Resultate nicht einwandfrei; es wurde daher bei den Überföhrungsversuchen von einer Amalgamierung abgesehen.

Die Konzentration der zu untersuchenden Lösungen wurde nach folgenden Gesichtspunkten gewählt: Selbst bei binären Salzen variiert in konzentrierten Lösungen die Überföhrungszahl mit der Konzentration.² Bei mehrionigen Elektrolyten kommt noch hinzu, daß in konzentrierten Lösungen mehrere Dissoziationsstufen vorhanden sind, man also beim Überföhrungsversuch nicht wissen kann, mit welchem Ion man es zu tun hat.³ Aus diesen Gründen durften

¹ Selbstverständlich wurde immer die Abwesenheit von Cadmium in der Mittelschicht festgestellt.

² Vergl. z. B. KOHLRAUSCH und HOLBORN, Leitvermögen der Elektrolyte (1898), 201.

³ Vgl. KÜMMEL, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 9 (1903), 976. GÖBEL, *Zeitschr. phys. Chem.* 71, 657 und die zusammenfassende Studie von JELLINEK, ebenda 76 (1911) 257.

jedenfalls nur ziemlich verdünnte Lösungen verwendet werden. Allzu große Verdünnungen konnte man aber auch nicht wählen, da die „WERNERSchen Salze“ in größerer Verdünnung häufig eine geringe Zersetzung erleiden, und auch die analytische Genauigkeit bei geringen Konzentrationen sehr beeinträchtigt wird. Es wurden deshalb Verdünnungen zwischen $n/40$ und $n/60$ gewählt, auch war man teilweise durch die Löslichkeitsverhältnisse gebunden.

Als Stromquelle diente 240 Volt Gleichstrom, die Stromdichte an der Anode betrug im Maximum 8 Milliampere auf den Quadratcentimeter.

Um die Temperatur konstant zu halten wurde der Apparat in einen geräumigen Thermostaten mit Rührvorrichtung gestellt; die Temperatur war immer innerhalb eines Grades konstant. Die Versuche dauerten 35 bis 50 Minuten.

Zur Messung des durchgeschickten Stromes wurde ein Kupfer-Coulometer benutzt. Es wurden die Vorsichtsmaßregeln entsprechend den Untersuchungen von RICHARDS¹, OETTEL² und FÖRSTER³ angewendet. Die Stromdichte betrug 4 bis 10 Milliampere pro cm^2 .

Es wurden ausschließlich Chloride untersucht. Da die Salze gefärbt waren, mußte die gravimetrische Methode zur Chlorbestimmung benutzt werden, Fällen als AgCl und Wägen im Goochtiegel. Da manche Salze das Halogen teilweise komplex gebunden enthielten, mußte die salpetersaure, mit Silbernitrat versetzte Lösung längere Zeit im Sieden erhalten werden, um den Komplex vollkommen zu zerstören. Es wurde also stets auf Gesamtchlor untersucht, auch wenn ein Teil desselben komplex im Kation gebunden war.

Man könnte denken, daß, da in der Kälte nur der anionbildende Teil des Chlors als AgCl fällt, ein Arbeiten bei niedriger Temperatur vorzuziehen wäre, da man auf diese Weise sofort die der wirklichen elektrolytischen Dissoziation des betreffenden Salzes entsprechende Überföhrungszahl erhalten könnte. Aber abgesehen von den analytischen Schwierigkeiten, die sich hierbei wegen der schlechten Filtrierbarkeit des kalt gefällten Chlorsilbers ergeben, erfolgt die teilweise Zersetzung des Komplexes doch meist zu schnell, so daß diese

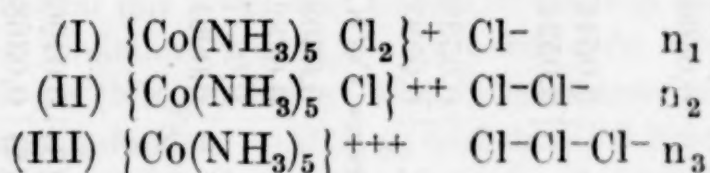
¹ RICHARDS, *Zeitschr. phys. Chem.* **32** (1900), 321.

² OETTEL, *Chemiker-Zeitung* **17**, 543 u. 577.

³ FÖRSTER, *Z. anorg. Chem.* **14** (1897), 106.

Methode viel zu ungenau wird. Die Theorie, welche dazu führt, aus der Bestimmung des Gesamtgehalts an Chlor dennoch die der Konstitution des Salzes entsprechende Überföhrungszahl bestimmen zu können, haben wir besprochen.¹

Die Zunahme an Anion wurde stets auf das gleiche Gewicht Wasser bezogen. Über die Genauigkeit der Resultate sei noch folgender Überschlag gemacht. Die Kupferkathode wog ungefähr 5 g, es war daher möglich auf 0,1 mg genau zu wägen. Zu den Analysen wurden, da es sich immer um geringe Konzentrationen handelte, größere Mengen der Flüssigkeit (etwa 60 g) verwendet. Zur Berechnung der Mittelwerte aus den Analysen wurden nur solche herangezogen, die höchstens 0,2 % von einander abwichen. Die Mittelschicht enthielt etwa 60 cm³. Die Genauigkeit der Resultate darf, da es sich um Konzentrationsunterschiede handelt, nur auf 0,8 bis 1 % geschätzt werden, wobei aber zu beachten ist, daß bei den Salzen, bei denen nur ein Teil des Chlors als Ion vorhanden ist, die Genauigkeit der Methode bedeutend steigt. Da die Überföhrungsversuche meist an Salzen ausgeführt wurden, die drei anionbildende Bestandteile enthielten, ergaben sich für solche, wie wir gezeigt haben, drei Überföhrungszahlen, die wir alle drei berechnet haben. Eine davon entspricht derjenigen Ionenabspaltung, die das betreffende Salz gemäß seiner Konstitution wirklich besitzt. Die drei Möglichkeiten der Art der Dissoziation, die zu den drei Überföhrungszahlen führen, sind beispielsweise für Chloropentamminkobaltchlorid folgende:



Diese drei Überföhrungszahlen stehen, wie wir in der erwähnten theoretischen Untersuchung bereits ausgeführt haben, in folgender Beziehung zueinander:

$$\begin{aligned} \text{(I)} \quad & n_1 = \frac{1}{3} n_3 + \frac{2}{3} \\ \text{(II)} \quad & n_2 = \frac{2}{3} n_3 + \frac{1}{3} \\ \text{(III)} \quad & n_3 \end{aligned}$$

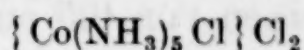
Die Berechnung von n_3 bietet keinerlei Schwierigkeiten und hieraus folgen dann n_2 und n_1 nach obigen Gleichungen. Nimmt man die Konstitution (II) für das Chloropentamminkobaltchlorid

¹ Siehe die S. 81, Anm. 3 zitierte Arbeit.

<i>t</i>	<i>V</i>	Ursprüngl. Chlorgeh. in 100 g Lösung	H ₂ O in 100 g Lösung	Chlor- gehalt der Mittel- schicht	CuF	Cl _F	Gewicht der Anoden- schicht	H ₂ O im Anoden- raum	Gesamtmenge Cl im Anodenraum vor nach	<i>n</i> ₃	<i>n</i> ₂	<i>n</i> ₁
Co(NH₃)₆Cl₃												
I. 17°	90	0,1182	99,703	0,1171	0,0998	0,1113	217,90	217,30	0,2574(7)	0,3053(8)	0,620	0,810
17°	„	„	„	0,1182	0,0661	0,0737(4)	215,52	214,91	0,2547(4)	0,2864(3)	0,620	0,810
Co(NH₃)₅ClCl₂												
I. 17,5°	80	0,1319(7)	99,69	0,1323(8)	0,0806	0,0899(2)	215,57	214,95	0,2845(5)	0,3134(2)	0,547	0,774
II. 20°	„	„	„	0,1323(0)	0,0700	0,0780(9)	217,05	216,42	0,2864(9)	0,3117(9)	0,549	0,775
Co(NH₃)₅NO₂Cl₂												
14°	80	0,0889(2)	99,673	0,0866	0,0544	0,0607	217,14	216,47	0,1931(2)	0,2265	0,550	—
14°	80	0,0889(2)	„	0,0845	0,0524	0,0584(6)	219,77	219,09	0,1954(6)	0,2275(5)	0,549	—
Co(C₅H₅N)₄Cl₂Cl												
17°	60	0,1781(0)	99,013	0,1784	0,0539(5)	0,0601(9)	216,68	214,64	0,3860(9)	0,4172(3)	0,678	0,839
17,5°	„	0,1759(0)	99,025	0,1762	0,0393(0)	0,0438(4)	216,83	214,79	0,3815(4)	0,4042(5)	0,679	0,839
I. trans Co(NH₃)₄(NO₂)₂Cl und 2. cis Co(NH₃)₄(NO₂)₂Cl												
1. 15,5°	30	0,1170	99,16	0,1169	0,0808	0,0901(4)	218,49	216,75	0,2557(1)	0,3194(4)	—	0,707
1. 15,5°	„	0,1168	„	0,1171	0,0782	0,0872(4)	216,35	214,64	0,2528(3)	0,3132(5)	—	0,692
1. 15°	„	0,1169(5)	„	0,1172	0,0777	0,0866(8)	215,99	214,28	0,2527(0)	0,3130(1)	—	0,696
2. 16°	40	0,0889(0)	99,36	0,0897	0,0961(5)	0,1072(6)	217,13	215,87	0,1931(5)	0,2686(3)	—	0,704
Co(CH₂NH₂)₃Cl₃												
19°	192	0,0554(3)	99,82	0,0554(8)	0,0496(0)	0,0553(4)	216,26	215,90	0,1199(0)	0,1482(6)	0,512(7)	—
20°	„	0,0554(3)	99,82	0,0555(6)	0,0368(0)	0,0410(6)	217,16	216,79	0,1203(9)	0,1414(5)	0,512(9)	—
cis Co(CH₂NH₂)₂(NH₃)₂Cl₃												
19°	192	0,0557(6)	99,83	0,0555(6)	0,0455(5)	0,0508(2)	216,21	215,87	0,1205(6)	0,1457(8)	0,496	—
18°	„	0,0557(6)	99,83	0,0559	0,0429(0)	0,0478(6)	214,30	213,96	0,1195(0)	0,1432(7)	0,497	—

als feststehend an, so kann man unmittelbar n_2 als die zugehörige Überföhrungszahl für das Anion ansehen. Anderenfalls folgt die richtige Überföhrungszahl (also in diesem Falle n_2) aus dem Vergleich mit dem Leitvermögen, das in diesem Falle die Konstitution (II) bestätigt. Die Ergebnisse unserer Untersuchungen sind in beistehender Tabelle (S. 86) zusammengefaßt. In dieser bedeutet V die ungefähre Anzahl Liter in der ein Mol des Salzes gelöst ist, t die Versuchstemperatur, Cu_F die im Coulometer abgeschiedene Menge Kupfer, Cl_F die diesem äquivalente Menge Chlor, n_1 n_2 n_3 sind die Überföhrungszahlen je nach den drei Annahmen.

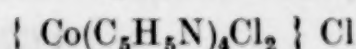
Anmerkungen zu den Tabellen.



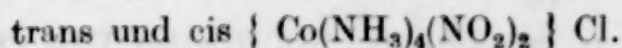
Das Salz reagiert gegen Lackmus fast unmerklich sauer, was vielleicht von ganz geringer Hydrolyse herrührt. Die Ammoniakanalyse geschah nach der üblichen Methode: Destillation mit KOH, Auffangen in $n/10$ HCl und Zurücktitrieren mit $n/10$ NaOH. Die Ammoniakanalyse beweist, daß mit je einem Co-Atom 5 NH_3 nach der Kathode wandern. Eine Entscheidung zwischen den drei Überföhrungszahlen kann man daraus nicht entnehmen. Gesamtgehalt NH_3 im Anodenraum nach dem Versuch

gefunden	berechnet
0,1776	0,1789
$\{\text{Co}(\text{NH}_3)_5\cdot\text{NO}_2\}\text{Cl}_2$	

Zum Beweis, daß die fünf Ammoniakmoleküle mit je einem Co-Atom nach der Kathode wandern, wurde die Anodenschicht auf den NH_3 -Gehalt untersucht. Die Destillation mit KOH darf selbstverständlich nicht wie sonst üblich, unter Zusatz von Zinkstaub vorgenommen werden, da sonst die NO_2 -Gruppe ziemlich quantitativ zu (NH_3) reduziert wird. Gesamtmenge NH_3 im Anodenraum nach dem Versuch gefunden: 0,2036 g, berechnet: 0,2044 g. Über die Abnahme der Konzentration der Mittelschicht vgl. die Ausführungen S. 82.



Die Lösung war beinahe gesättigt, nach dem Versuch hatten sich im Anodenraum einige kleine Kristalle des Salzes abgeschieden. Wahrscheinlich wird durch die Vermehrung der Cl-Ionenkonzentration das Löslichkeitsprodukt zurückgedrängt. Eine Probe der Lösung gab in der Tat beim Versetzen mit wenig NaCl-Lösung eine Kristallisation von $\text{CoPy}_4\text{Cl}_2\text{Cl}$. Auf den Überföhrungsversuch hatte diese Erscheinung selbstverständlich keinen Einfluß.



Die Salze zersetzen sich im Sonnenlicht sehr schnell; der Apparat wurde daher vor direktem Sonnenlicht geschützt. Wie man sieht, sind die Überföhrungszahlen für die beiden Isomeren innerhalb der Fehlergrenze gleich. NH_3 , gefunden: 0,4344, berechnet 0,4343.

Berechnung von λ'_{∞} aus den Überföhrungszahlen.

Aus den so erhaltenen Überföhrungszahlen ist das Äquivalentleitvermögen λ'_{∞} zu berechnen. Hierzu dient, wie wir in unserer S. 81 Anm. 3 zitierten Arbeit begründet haben die Beziehung:

$$\lambda'_{\infty} = \frac{FV}{n} = \frac{v}{n}$$

λ'_{∞} = der aus der Überföhrungszahl berechnete Grenzwert des Äquivalentleitvermögens; $F = 96\,540$ Coulombs; V = Geschwindigkeit des Anions im Potentialgefälle von 1 Volt/cm; n = Überföhrungszahl des Anions; v = Ionenbeweglichkeit des Anions.

Wie aus den obigen Tabellen ersichtlich wurden die Überföhrungszahlen bei verschiedenen Temperaturen (bei der gerade herrschenden Zimmertemperatur) gemessen. Da die Überföhrungszahl, besonders wenn sie einen von 0,5 entfernten Wert besitzt, mit der Temperatur etwas variabel ist, so gilt obige Gleichung nur für die Temperatur t , bei der die Überföhrungszahl gemessen wurde. Es war aber nötig, die Werte von $\lambda'_{\infty 25^{\circ}}$ zu berechnen, da die Leitfähigkeitsmessungen sich auf diese Temperatur beziehen. Es mußte daher der Temperaturkoeffizient von λ'_{∞} berechnet werden. Dies kann erreicht werden, wenn der Temperaturkoeffizient der einzelnen Beweglichkeiten berechnet werden kann.

Da in allen untersuchten Fällen das Anion Chlor war, war v für alle in Betracht kommenden Temperaturen bekannt; denn es liegen genaue Angaben über den Temperaturkoeffizienten der Beweglichkeit des Chlors vor. Für den Temperaturkoeffizienten des Kations kommen die für die Beweglichkeit der Ionen abgeleiteten verschiedenen empirischen Formeln in Betracht, die für kleine Temperaturintervalle alle gleich richtige Resultate liefern.¹

Für die folgenden Berechnungen wurde die Formel benutzt:

$$a_{18^{\circ}} = 0,0136 + \frac{0,67}{18,5 + U_{18}}$$

worin a_{18} den Temperaturkoeffizienten bezogen auf 18° bedeutet.

Um diese Formel anzuwenden, muß allerdings u_{18} bekannt sein, was im allgemeinen nicht der Fall war. Man kann aber einen angenäherten Wert für u_{18} und aus diesem des weiteren einen ziemlich genauen Wert für a berechnen, wenn man von einem angenäherten Wert von $\lambda'_{\infty 18^{\circ}}$ ausgeht; letzteren erhält man, indem man in die Gleichung

$$\lambda'_{\infty 18^{\circ}} = \frac{v_{18^{\circ}}}{n}$$

¹ KOHLRAUSCH, Zeitschr. f. Elektrochem. 14 (1908), 129.

den Wert von n einsetzt, den man bei der Temperatur t ($\geq 18^\circ$) bestimmt hat. Setzt man den so erhaltenen nicht korrekten Wert von u_{18} in die Gleichung

$$\alpha = 0.0136 + \frac{0.67}{18.5 + u_{18}}$$

ein, so wird, wie man leicht an der Form der obigen Gleichung sieht, die Ungenauigkeit von α so gering, daß sie als innerhalb der Fehlergrenze liegend vernachlässigt werden kann. Es berechnet sich dann u_{18} aus der Gleichung:

$$u_t = u_{18} (1 + [t - 18] \alpha)$$

und u_{25} als: $u_{25} = u_{18} (1 + 7\alpha)$

oder zusammengefaßt:

$$u_{25} = u_t \frac{1 + 7\alpha}{1 + (t - 18) \alpha}$$

$\lambda'_{\infty 25}$ berechnet sich dann nach der Gleichung:

$$\lambda'_{\infty 25} = u_{25} + v_{25}$$

Im Folgenden sind nur diejenigen Werte von λ'_{∞} mitgeteilt, die zu den Überführungswerten gehören, die, wie sich später zeigen wird, der wahren Konstitution entsprechen. Auf die anderen Werte, die gar keine physikalische Bedeutung haben, wird erst weiter unten eingegangen werden.¹

Wir erhielten folgende Ergebnisse:

	λ'_{∞}	t°
$\{ \text{Co}(\text{NH}_3)_6 \} \{ \text{Cl}_3$	174,2	25
$\{ \text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{Cl} \} \{ \text{Cl}_2$	119,5	18
$\{ \text{Co}(\text{NH}_3)_5 (\text{NO}_2) \} \{ \text{Cl}_2$	137,9	25
trans $\{ \text{Co}(\text{NH}_3)_4 (\text{NO}_2)_2 \} \{ \text{Cl}$	110,0	25
cis „ „ „ „	108,8	25
$\{ \text{Co}(\text{en})_3 \} \{ \text{Cl}_3$	147,1	25
cis $\{ \text{Co}(\text{en})_2 (\text{NH}_3)_2 \} \{ \text{Cl}_3$	151,8	25
$\{ \text{Co}(\text{Py})_4 \text{Cl}_2 \} \{ \text{Cl}$	78,07	18

Leitfähigkeitsmessungen.

Die Bestimmung der Grenzwerte wurde nach der „OSTWALD'schen Valenzregel“² ausgeführt. Nach dieser ist:

$$\lambda_{\infty} - \lambda_v = \nu \xi \cdot K_v,$$

d. h. die Entfernung der Äquivalentleitfähigkeit vom Grenzwerte

¹ Die Einzelheiten der Berechnung müssen in der S. 81, Anm. 2 zitierten Arbeit von I. POSEN nachgesehen werden.

² W. OSTWALD, *Zeitschr. f. phys. Chem.* 1 (1887), 75.

besitzt für alle stark dissoziierten Elektrolyte einen konstanten Wert, der nur von der Wertigkeit der Ionen, der Temperatur und der Verdünnung bei der λ_v gemessen wird, abhängt. $\nu \xi$ stellt das Produkt aus der Wertigkeit der Ionen einer Verbindung dar von der Zusammensetzung $K_\xi A_\nu$, worin ξ die Wertigkeit des Anions A , ν diejenige des Kations K bedeutet. K_v ist eine Konstante. Für die Werte $\nu \xi K_v = d$ hat BREDIG¹ eine Tabelle aufgestellt, die sich auf $t = 25^\circ$ bezieht. Da BREDIG die Werte in reziproken Siemenseinheiten angibt, und sich auch in den Lehrbüchern diese Tabelle merkwürdigerweise nur in den alten Einheiten wiedergegeben findet, so mußte sie in der bekannten Weise auf reziproke Ohm durch Multiplikation mit 1,063 umgerechnet werden; die umgerechneten Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Wertigkeit $\nu \xi$	Entfernungen vom Grenzwert					
	d_{32}	d_{64}	d_{128}	d_{256}	d_{512}	d_{1024}
1	(15)	1,7	8,5	6,4	4,2	3,2
2	(26,6)	22,3	17	12,7	8,5	6,4
3	(39,3)	31,8	24,4	18	12,7	8,5
4	(55)	44,6	33	24,4	17	10,6
5	(66)	56,3	41,5	30,8	22,3	13,8
6	(75,5)	(63,8)	51	38,3	26,6	17

Die Kapazität des Leitfähigkeitsgefäßes wurde mit 1/50 normaler KCl-Lösung bestimmt und von Zeit zu Zeit nachgeprüft.

Über die Genauigkeit der Messungen sei noch folgendes gesagt: Durch eine Reihe von Kontrollversuchen konnte beobachtet werden, daß die wohl einzige Fehlerquelle im Verdünnen besteht. Da es sich nicht vermeiden läßt, daß Flüssigkeit von außen an den Pipetten haften bleibt, so kam es vor, daß 2 Messungsreihen, die für geringere Verdünnung vollkommen übereinstimmten, in den höheren Verdünnungen Differenzen von mehr als 1 % aufwiesen. Es wurde deshalb als Kriterium eine 1/512 normale Lösung durch Einwage hergestellt, wodurch dann auch die n.-512- und n.-1024-Werte an Sicherheit gewinnen. Die Unsicherheit in den Resultaten dürfte daher weniger als 1 % betragen.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden nach der KOHLRAUSCH-OSTWALDSchen Methode ausgeführt. Als Meßbrücke wurde eine HARTMANN & BRAUNsche Walzenbrücke benutzt. Brücke und Rheostat wurden selbstverständlich vorher noch einmal nachge-eicht.

¹ BREDIG, *Zeitschr. phys. Chem.* 13 (1894), 198.

Die Temperatur betrug 25° und war während der Messungen innerhalb $0,05^{\circ}$ konstant. Das Thermometer wurde durch Vergleich mit einem von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt geeichten nachkontrolliert.

Das Leitfähigkeitswasser wurde nach NERNST durch teilweises Ausfrierenlassen von destilliertem Wasser hergestellt. Da aber nur Neutralsalze untersucht wurden, wurde später frisch destilliertes Wasser verwendet, dessen spezifisches Leitvermögen — etwa 3 bis $4 \cdot 10^{-6}$ reziproke Ohm — in der üblichen Weise im Abzug gebracht wurde.

Das Verdünnen der Lösungen geschah durch Herauspipetieren von Lösung und Einpipetieren von Leitfähigkeitswasser mittels zweier aufeinander geeichter Pipetten. Eine weitere Eigentümlichkeit, die wir bei der Untersuchung des Leitvermögens dieser Salze beobachtet haben, besteht darin, daß sich diese vielfach an platinieren Elektroden in auffallender Weise verändern. Auch zeigen sich in manchen Salzlösungen schon beim Stehenlassen Veränderungen, sie „altern“, und diese Erscheinung wird durch das Platinmoor an den Elektroden beschleunigt, worauf auch schon WERNER hingewiesen hat. Es mußte aus diesen Gründen vielfach das Leitvermögen an blanken Elektroden bestimmt werden. Dies ließ sich durch entsprechende Erhöhung der Kapazität des Leitfähigkeitsgefäßes nach den von KOHLRAUSCH angegebenen Vorschriften ohne weiteres und mit gutem Erfolge durchführen. Einige der untersuchten Salze zeigten auch unter diesen Verhältnissen noch immer Veränderungen des Leitvermögens im Leitfähigkeitsgefäß, wenn sie auch gegenüber denjenigen an platinieren Elektroden ganz wesentlich vermindert waren. Es war erforderlich, in einzelnen Fällen diese Veränderungen besonders zu verfolgen, um hieraus auf die richtigen Leitfähigkeitswerte extrapolieren zu können. Um die Reaktionsgeschwindigkeit des „Alterns“ zu vermindern, wurde häufig die Leitfähigkeitsmessung bei tiefer Temperatur (z. B. 0°) ausgeführt. In diesen Fällen wurde der Temperaturkoeffizient ermittelt und auf 18° bzw. 25° umgerechnet. Einige Abweichungen, die wir auf diese Weise von den WERNERSchen Leitfähigkeitswerten feststellen konnten, mögen sich aus der gefundenen Zersetzlichkeit der Salze erklären. Auch auf die Lichtempfindlichkeit mancher Salze mußte bei der Leitfähigkeitsbestimmung geachtet werden.

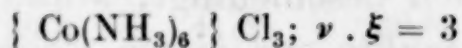
Bei vielen Leitfähigkeitsmessungen zeigte sich ferner die Eigentümlichkeit, daß die aus der OSTWALD-BREDIGSchen Valenzregel

berechneten Werte für λ_{∞} mit der Verdünnung anstiegen, was auch BREDIG schon gefunden hat.

Als Wert für λ_{∞} bei den Salzen, die sich in höheren Verdünnungen zersetzen, wurde angenommen: Bei den binären der Mittelwert, der sich aus der Verdünnung 32 und 64 ergibt, bei den ternären der Wert für $V = 64$ und bei den quaternären der Mittelwert aus $V = 64$ und $V = 128$. Die Einzelheiten aller dieser recht mühsamen Bestimmungen müssen in der von uns bereits mehrfach erwähnten Arbeit von I. POSEN nachgesehen werden. Als Voraussetzung für die Ionenabspaltung wurde bei der Berechnung der Äquivalentleitfähigkeiten diejenige angenommen, die sich später aus dem Vergleich der Überführungswerte mit den Leitfähigkeitsdaten als die richtige ergeben wird.

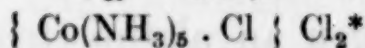
Es bedeutet in den folgenden Tabellen V die Anzahl Liter pro Äquivalent Elektrolyt, λ_v die entsprechende Äquivalentleitfähigkeit und d_v die Werte aus der BREDIGSchen Tabelle. Die Leitfähigkeit der mit * bezeichneten Salze wurde an blanken Elektroden bestimmt.

Kobaltsalze.



v		d_v	
32	124,6	(39,3)	(163,9)
64	135,9	31,8	167,7
128	147,9	24,4	171,3
256	155,7	18	173,7
512	163,9	12,7	176,6
1024	169,9	8,5	178,4

$$\lambda_{\infty} = 169,5$$



$$t = 18^{\circ}$$

v	λ_v	d_v	λ_{∞}
32	98,69	23,3	122,0
64	106,1	18,0	124,1
128	112,8	14,0	126,8

In höheren Verdünnungen zersetzt sich das Salz auch bei 18° schneller, schon die $1/64$ normale Lösung zeigte nach $3\frac{1}{2}$ Stunden eine Leitfähigkeit $\lambda_{64} = 107,3$.

Um den Grenzwert λ_{∞} zu erhalten, müssen die d_v -Werte für 18° bekannt sein. F. KOHLRAUSCH¹ hat sie aus seinen Versuchsdaten für binäre Elektrolyte berechnet. Für Verbindungen eines einwertigen Ions mit einem zweiwertigen lassen sie sich aus seinen

¹ KOHLRAUSCH, Wied. Ann. 665 (1898), 785—825.

Angaben über die Beweglichkeiten l_k zweiwertiger Ionen in verschiedenen Verdünnungen¹ berechnen. Es wurden die l_k -Werte für die Verdünnungen 1/32, 1/64 usw. mit Hilfe der Beziehung von der Proportionalität der l_k -Werte mit $\eta^{1/2}$ extrapoliert. Dann wurde durch Subtraktion der verschiedenen l_k -Werte, $d\ l_k$ der Abfall der „Ionenbeweglichkeit“ ermittelt, der sich für die verschiedenen zweiwertigen Ionen ziemlich gleich ergab. Zu diesen Werten wurden dann die zugehörigen $d\ l_k$ -Werte (die Hälfte der d_v -Werte der ersten Horizontalreihe der folgenden Tabelle) addiert, woraus sich dann die gesuchten d_v -Werte für $\nu \cdot \xi = 2$ ergaben.

$t = 18^\circ$						
$\nu \cdot \xi$	d_{32}	d_{64}	d_{128}	d_{256}	d_{512}	d_{1024}
1	12,4	9,4	8,1	5,3	4,0	3,0
2	23,3	18,0	14,0	11,1	8,6	6,6

Der Wert für λ_∞ wurde zu 124,1 angenommen.²

{ Co(NH ₃) ₅ NO ₂ } Cl ₂ *			
$t = 25^\circ$			
ν	λ_v	d_v	λ_∞
64	116,4	22,3	138,7
128	123,1	17	140,1
256	128,7	12,7	141,4
512	133,9	8,5	142,4
1024	136,6	6,4	143,0
$\lambda_\infty = 138,7$			

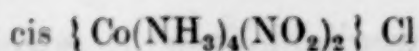
Die Lösung des Salzes ist lichtempfindlich, bei stärkerer Belichtung scheidet sich Kobaltoxyd ab und die Lösung zeigt alkalische Reaktion. Nach 24-stündigem Stehen im Dunkeln zeigte die $n/64$ -Lösung keine Änderung der Leitfähigkeit; platinisierte Elektroden hatten nach 6 Stunden eine Änderung um 1,5 % bewirkt.

trans { Co(NH ₃) ₄ (NO ₂) ₂ } Cl *			
ν	λ_v	d_v	λ_∞
32	94,11	(15)	(109,1)
64	98,80	11,7	110,5
128	101,50	8,5	110,0
256	103,6	6,4	110,0
512	105,5	4,2	109,7
1024	106,8	3,2	110,0
Mittelwert 110,0			

Die Lösung ist stärker lichtempfindlich wie die des Mononitrosalzes. Die $n/32$ -Lösung hatte sich nach 2-tägigem Stehen im Dunkeln nicht verändert.

¹ KOHLRAUSCH, bezeichnet die Beweglichkeit $l_k = \alpha u$.

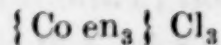
² Der Temperaturkoeffizient bezogen auf 25, der ursprünglich zur Extrapolation der d_v -Werte verwendet werden sollte, beträgt $\alpha = 0,0209$.



ν	λ_{ν}	λ_{∞}
32	93,7	108,7
64	98,6	110,3
128	102,9	111,4
256	106,8	113,2

$$\lambda_{\infty} = 109,5$$

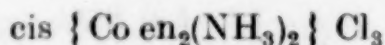
Auch dieses Salz ist in seinen Lösungen stark lichtempfindlich; im Dunkeln hingegen ist es in nicht zu großen Verdünnungen vollkommen beständig.



$$t = 25^{\circ}$$

ν	λ_{ν}	d_{ν}	λ_{∞}
64	110,2	31,8	142,0
128	119,3	24,4	143,7
256	127,3	18	145,3
512	133,6	12,7	146,3
1024	137,8	8,5	146,3

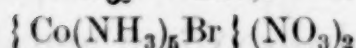
$$\lambda_{\infty} = 142,8$$



$$t = 25^{\circ}$$

ν	λ_{ν}	d_{ν}	λ_{∞}
64	117,1	31,8	148,9
128	126,5	24,4	150,9
256	134,7	18	152,7
512	141,4	12,7	154,1
1024	147,7	8,5	156,2

$$\lambda_{\infty} = 149,9$$



Um einen einigermaßen brauchbaren Wert für λ_{∞} zu erhalten, mußte bei niedrigen Temperaturen gearbeitet werden. Es wurden folgende Werte erhalten:

t°	ν	λ_{ν}
3,6	128	71,28
3,7	256	74,44
3,9	512	76,89
4,2	1024	78,29

Bei diesen zeigte die Lösung $1\frac{1}{2}$ Stunden konstante Werte.

Für den Temperaturkoeffizienten ergaben sich folgende Werte, bezogen auf $3,6^{\circ}$

$$1. 0,0295$$

$$2. 0,0288$$

$$3. 0,0302$$

$$\text{Mittel } 0,0295$$

Mit Hilfe dieses Temperaturkoeffizienten ergeben sich die Werte von λ_{18} nach der Gleichung: $\lambda_{18} = \lambda_{3,6} (1 - 14,4 a)$

$t = 18^{\circ}$			
v	λ_v	d_v	λ_{∞}
128	101,5	14,0	115,5
256	105,7	11,1	116,8
512	108,6	8,6	117,2
1024	109,5	6,6	116,1

$$\lambda_{\infty 18} = 116,4$$

$\{ \text{CoPy}_4\text{Cl}_2 \} \text{Cl}^*$			
$t = 18^{\circ}$			
v	λ_v	d_v	λ_{∞}
64	78,40	9,4	87,8
128	83,43	7,1	90,5
256	87,04	5,3	92,3

Als Näherungswert wurde $\lambda_{\infty} = 88$ gesetzt.

Bei diesem Salze mußte die Veränderung der Leitfähigkeit in der Zeit gemessen (s. S. 91) und das Leitvermögen für die verschiedenen Verdünnungen hieraus extrapoliert werden.

Platinsalze.

Die untersuchten Platinsalze sind auch in Berührung mit Platinmoor vollkommen beständig. Die Genauigkeit der folgenden Messungen ist daher eine wesentlich größere. Messungen an verschiedenen hergestellten Lösungen desselben Salzes gaben Werte, die höchstens 1 bis 2 ‰ von einander abwichen.

$\{ \text{Pt en}_2 \} \text{Cl}_2$			
$t = 25^{\circ}$			
v	λ_v	d_v	λ_{∞}
32	110,0	(26,5)	(136,5)
64	116,5	22,3	138,8
128	122,2	17	139,2
256	126,9	12,7	139,6
512	130,5	8,5	139,0
1024	133,5	6,4	139,9

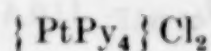
Mittel 139,5

$$\lambda_{\infty} = 139,5$$

$\text{tr. } \{ \text{PtPy}_2(\text{NH}_3)_2 \} \text{Cl}_2$			
$t = 20^{\circ}$			
v	λ_v	d_v	λ_{∞}
64	104,6	22,3	126,9
128	109,1	17	126,1
256	112,7	12,5	125,2
512	115,3	8,5	123,8
1024	116,3	6,4	122,7

$$\lambda_{\infty} = 126,9$$

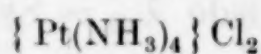
Der Wert für λ_{∞} sinkt merkwürdigerweise mit der Verdünnung, während er bei den meisten Kobaltkomplexsalzen anstieg. Die Messung einer durch Einwage hergestellten $n./512$ -Lösung ergab, daß die Abnahme der Leitfähigkeit nicht etwa auf Verdünnungsfehlern beruht.



$$t = 25^{\circ}$$

v	λ_v	d_v	λ_{∞}
64	95,13	22,3	117,4
128	100,0	17	117,0
256	103,9	12,5	116,4
512	106,1	8,5	114,6
1024	107,5	6,4	113,9

$$\lambda_{\infty} = 117,4$$



$$t = 25^{\circ}$$

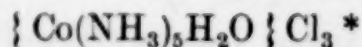
v	λ_v	d_v	λ_{∞}
32	121,2	(26,6)	(147,8)
64	128,8	22,3	151,1
128	133,7	17	150,7
256	137,9	13	150,9
512	140,9	8,5	149,4
1024	144,7	6,4	151,1

Mittel 150,8

Aquosalze.

Wir teilen im folgenden noch die Messungen an einigen Aquosalzen mit, doch muß darauf aufmerksam gemacht werden, daß sie wegen der großen Zersetzlichkeit dieser Salze vielleicht nicht einwandfrei sind. Unsere Ergebnisse stehen mit den von A. WERNER erhaltenen nicht in Übereinstimmung. Es gelang uns nicht, diese Unstimmigkeit in völlig befriedigender Weise aufzuklären.¹

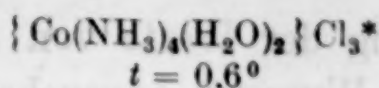
Das Leitvermögen der Aquosalze wurde bei niedrigerer Temperatur gemessen, um einen Wert zu erhalten, der möglichst wenig von der Hydrolyse beeinflusst ist. Die beiden Aquosalze zersetzen sich ziemlich schnell an platinieren Elektroden; es mußte daher mit blanken Elektroden gearbeitet werden.



$$t = 0,08$$

v	λ_v	d_v	λ_{∞}
64	49,94	18,1	68,0
128	52,10	13,9	66,0
256	53,30	10,3	63,6
512	55,24	7,4	62,6
1024	57,48	4,8	62,3

¹ Wegen der Einzelheiten müssen wir auf die Arbeit von I. POSEN verweisen.



v	λ_v	d_v	λ_∞
64	54,37	18,1	72,5
128	57,70	13,9	71,6
256	61,08	10,3	71,1
512	64,30	7,4	71,7
1024	66,77	4,8	71,6

Mittel 71,6

Konstitutionsbestimmung.

Aus Überföhrungszahl und Leitvermögen ergibt sich die Konstitution der komplexen Salze entsprechend den Ausführungen, die wir diesbezüglich gemacht haben.¹

Wir stellen im Folgenden die aus den Überföhrungsversuchen berechneten Grenzwerte λ'_∞ mit den aus den Leitfähigkeitsversuchen bestimmten Grenzwerten λ_∞ zusammen.

	λ_∞	λ'_∞	t^0
$\{\text{Co}(\text{NH}_3)_6\}\text{Cl}_3^2$	169,5	174,2	25
$\{\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}\}\text{Cl}_2^3$	124,1	119,5	18
$\{\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2\}\text{Cl}_2$	138,7	137,9	25
tr. $\{\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2\}\text{Cl}$	110,0	110,0	25
cis $\{\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2\}\text{Cl}$	109,5	108,8	25
$\{\text{Co}(\text{en})_3\}\text{Cl}_3^2$	142,8	147,1	25
cis $\{\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)_2\}\text{Cl}_3^2$	149,9	151,8	25
$\{\text{Co}(\text{Py})_4\text{Cl}_2\}\text{Cl}^4$	etwa 88	etwa 78	18

¹ Siehe das Zitat S. 81, Anm. 3.

² Die beiden Grenzleitfähigkeiten dieser Salze weichen, wie man sieht, ziemlich voneinander ab, und zwar liegen die aus den Überföhrungszahlen gewonnenen Werte von λ'_∞ um einige Einheiten höher, als die aus λ_{∞} berechnete Grenzleitfähigkeit. Da es sich bei diesen drei Fällen um quaternäre Salze handelt, ist es einzusehen, daß die Beziehung $\lambda'_\infty = v/n$ nicht korrekt gelten wird. Schon HITTORF hat darauf hingewiesen, daß sich bei mehrwertigen Salzen die Überföhrungszahl mit der Verdünnung ändert, was wahrscheinlich mit der Stufendissoziation zusammenhängt. Bei den Verdünnungen, in denen die vorliegenden Überföhrungsversuche ausgeführt wurden, waren sicher noch Ionen vom Typus $(\text{MeCl})^{++}(\text{MeCl}_2)^+$ vorhanden; die Anwesenheit solcher Ionen würde die Überföhrungszahl verkleinern, demnach ein zu großes λ_∞ liefern. Die gefundenen Resultate stützen diese Auffassung.

³ Daß die Daten für λ_∞ und λ'_∞ nicht besser übereinstimmen, ist bei der großen Zersetzlichkeit dieser Salze nicht erstaunlich. WERNER hat schon darauf hingewiesen, daß die Halogenosalze in wässriger Lösung allmählich in Aquosalze übergehen, und zwar nimmt die Tendenz der Aquosalzbildung vom Chloro- über Bromo- bis zum Jodopentamminsalz zu, was auch durch die obigen Leitfähigkeitsmessungen bestätigt wird. Bildung von Aquosalz muß aber, da sich dadurch das komplex gebundene Chlor ionisiert, die Überföhrungszahl vergrößern und demgemäß die aus ihr berechnete Grenzleitfähigkeit verkleinern. Das gefundene Resultat steht mit dieser Vermutung im Einklang.

⁴ Von den drei Paaren der λ_∞ -Werte sind die der WERNERSchen Konstitution entsprechend angegebenen die am besten übereinstimmenden. Eine ausführlichere Diskussion der betreffenden Wertpaare ist in der Arbeit von I. POSEN durchgeführt.

Die Übereinstimmung der Werte von λ_{∞} und λ'_{∞} bestätigt, wie erwartet, die von WERNER angegebene Konstitution dieser Komplexsalze.

Zusammenfassung.

Es wurden an einer Reihe von komplexen Salzen Überführungsversuche und Leitfähigkeitsmessungen vorgenommen. Durch den Vergleich von Überföhrungszahlen mit Leitfähigkeitswerten wurde die Art der Ionenabspaltung bei den folgenden Salzen bestimmt: $\{\text{Co}(\text{NH}_3)_6\} \text{Cl}_3$; $\{\text{Co}(\text{NH}_3) \text{Cl}\} \text{Cl}_2$; $\{\text{Co}(\text{NH}_3)_4 \text{NO}_2\} \text{Cl}_2$; trans und cis $\{\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2\} \text{Cl}$; $\{\text{Co}(\text{en})_3\} \text{Cl}_3$; cis $\{\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_2)_2\} \text{Cl}_3$; $\{\text{Co}(\text{Py})_4 \text{Cl}_2\} \text{Cl}$.

Die elektrochemische Bestimmung bestätigte die von A. WERNER aufgestellte Konstitution. Ferner wurde das Leitvermögen und λ_{∞} außerdem für folgende Salze ermittelt: $\{\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{H}_2\text{O}\} \text{Cl}_3$; $\{\text{Co}(\text{NH}_3)_4 (\text{H}_2\text{O})_2\} \text{Cl}_3$; $\{\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\} \text{Cl}_2$; $\{\text{Pt}(\text{en})_2\} \text{Cl}_2$; trans $\{\text{Pt}(\text{NH}_3)_2 (\text{Py})_2\} \text{Cl}_2$; $\{\text{Pt}(\text{Py})_4\} \text{Cl}_2$. Die Grenzwerte des Leitvermögens aller genannten Salze sind in der Arbeit tabellarisch zusammengestellt.

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie der Universität.
Physikalischer Verein.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. April 1916.

Über die Hydratisierungsgeschwindigkeit der Metaphosphorsäure.

II. Mitteilung.

Von D. BALAREFF.

Mit 3 Figuren im Text.

In einigen meiner früheren Mitteilungen¹, von denen jede einer besonderen Aufgabe gewidmet war, wie auch in einigen neuen Untersuchungen, habe ich die Hydratisierung der Metaphosphorsäure studiert. Mit der Auflösung dieser Kleinaufgaben wurde die größere Frage: wie die Hydratisierung der Metaphosphorsäure studiert werden soll, aufgeklärt. Ich werde zuerst die neuen Tatsachen angeben, und dann werde ich mich bemühen, alle bis jetzt über diese Frage bekannten Arbeiten einer gründlichen Kritik zu unterwerfen, um die Richtung meiner künftigen Mitteilungen zu kennzeichnen.

Hydratisierung der Metaphosphorsäure in Anwesenheit von Schwefel- bzw. Essigsäure.

Die Molekulargewichtsbestimmungen von Ortho- und Metaphosphorsäure in Eisessig² und absoluter Schwefelsäure³ zeigen ein verschiedenes Verhalten der beiden Säuren: so ist die Meta- und Orthophosphorsäure in konzentrierter Schwefelsäure monomolekular, während in Eisessig beide ein mit der Zeit veränderliches Molekulargewicht zeigen. H. GIRAN, der sich mit den Molekulargewichten der Phosphorsäuren in Eisessig beschäftigt hat, hat die erhaltenen Resultate auf den Anfangspunkt der Zeit (Augenblick der Lösung) extrapoliert und nimmt an, daß die feste und die flüssige Orthophosphorsäure doppelmolekular und die Metaphosphorsäure fünfmolekular ist. Diese Schlüsse von H. GIRAN¹ sind nicht richtig. Das richtige Molekulargewicht eines gelösten Stoffes entspricht der

¹ Z. anorg. Chem. 68, 266; 71, 70; 72, 85.

² H. GIRAN, Compt. rend. 146, 1393, 1395.

³ A. HANTZSCH, Zeitschr. phys. Chem. 65, 58.

Gefrierpunktniedrigung einer unbegrenzt verdünnten Lösung dieses Stoffes, also wenn wir die Resultate von H. GIRAN über die Molekulargewichte der Orthophosphorsäure in Eisessig extrapolieren (für die Metasäure sind die Bestimmungen für eine solche Extrapolation ungenügend), so sind die Kurven stets (Fig. 1) zum Punkte einfachsten Molekulargewichtes gerichtet.¹

Nun ist der Unterschied zwischen Orthophosphorsäure in Eisessig und absoluter H_2SO_4 gelöst, der, daß in ersterem Lösungsmittel die Orthosäure ein Molekulargewicht besitzt, das sich mit der Zeit verändert.

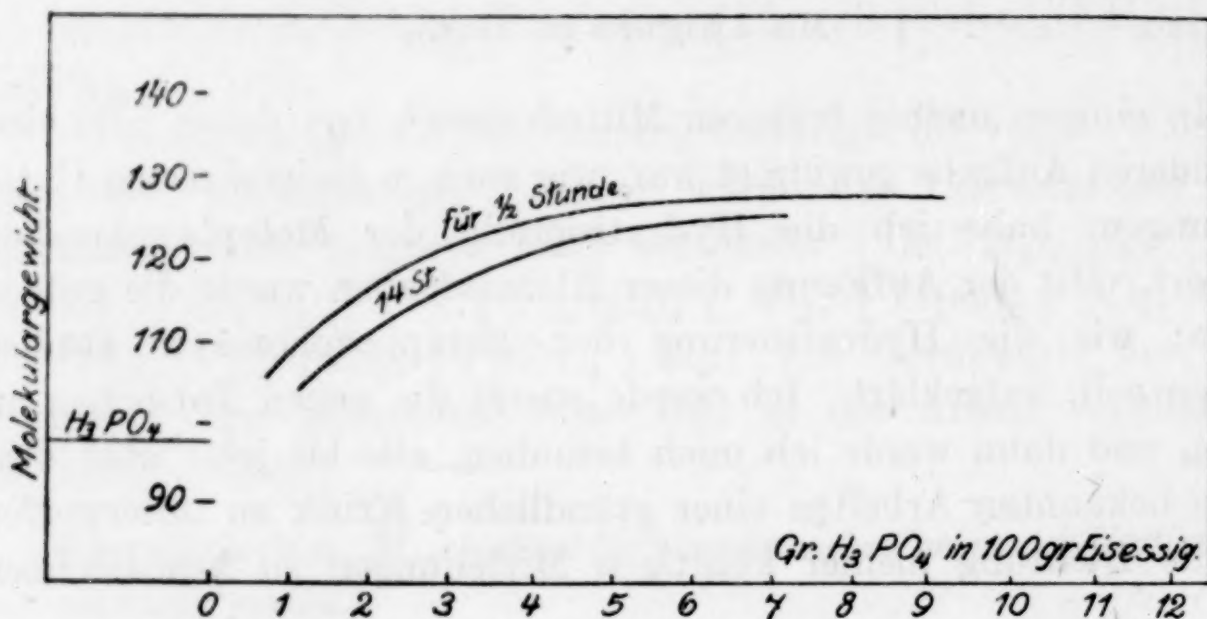


Fig. 1.

Angesichts dieser Tatsache war es von Interesse, zu prüfen, ob bei der Hydratisierung der Metasäure bei Anwesenheit von mehr oder weniger Essig bzw. Schwefelsäure gleichartige oder verschiedenartige Produkte entstehen. Die Versuche zeigten, daß ein Unterschied wirklich vorhanden ist.

Die für die Untersuchung nötige HPO_3 wurde von Orthophosphorsäure durch kurze Erhitzung erhalten. Es wurden Lösungen folgender Zusammensetzung untersucht.

A.			
100 g Lösung enthält in gr:			
	H_2O	HPO_3	CH_3COOH
1.	10	10	80
2.	35	15	50
3.	60	10	30

¹ Auf dieselbe Weise schließt H. GIRAN, daß das Molekulargewicht der Pyrosäure in Eisessig ($H_4P_2O_7$)₃ ist, aber wenn wir extrapolieren, sind auch hier die Kurven (Fig. 2 und 3) zum einfachsten Molekulargewicht gerichtet.

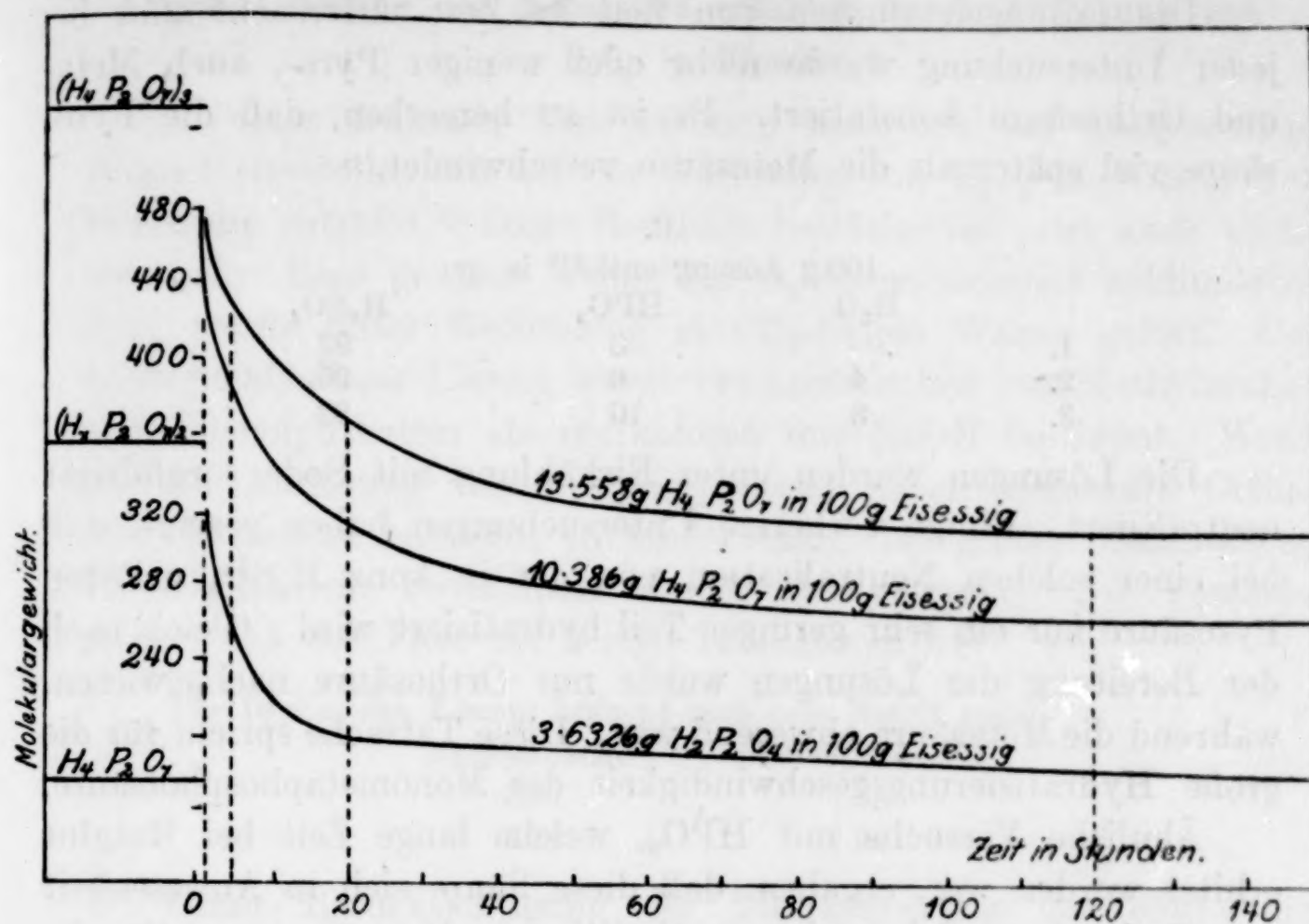


Fig. 2.

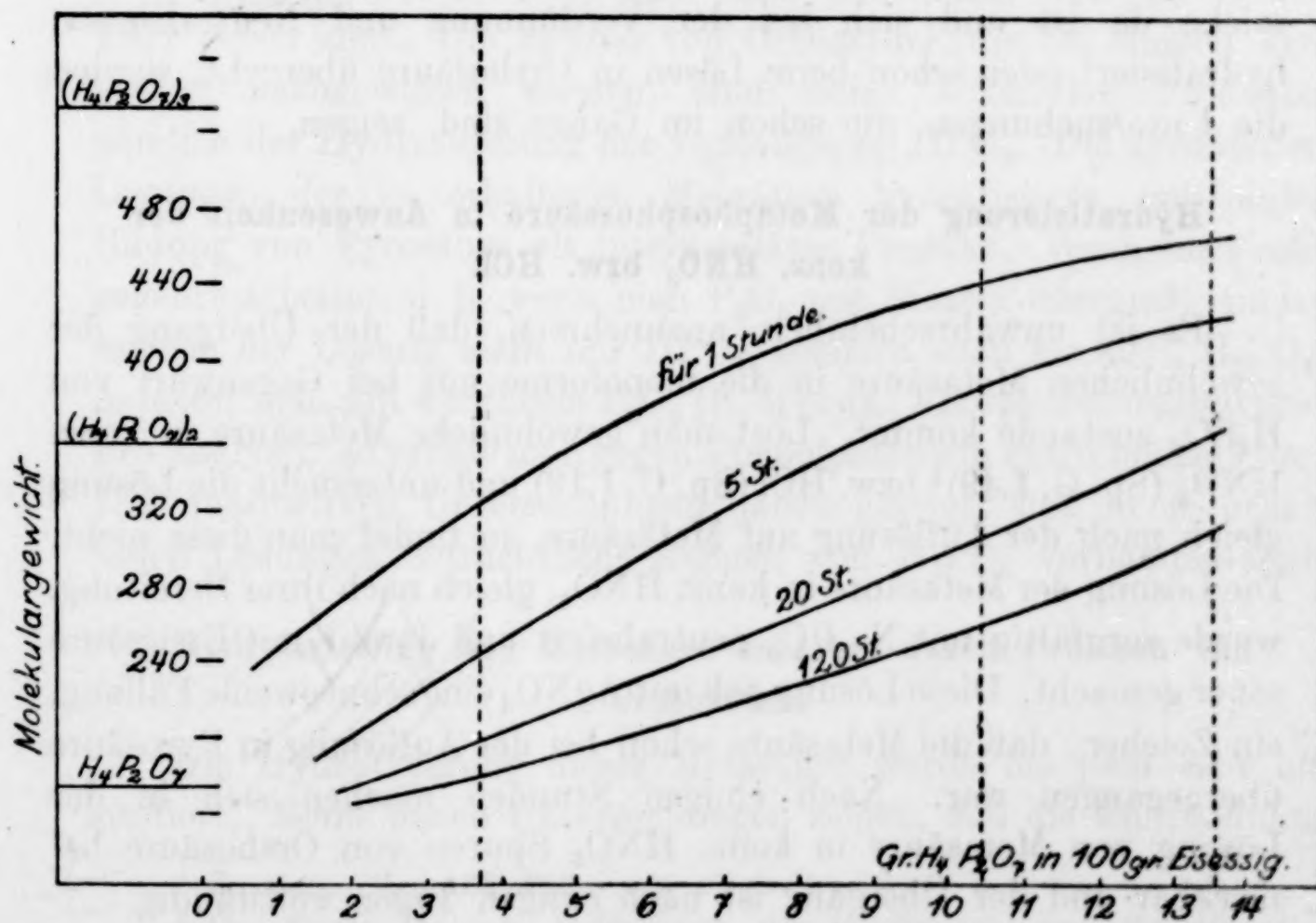


Fig. 3

Die Lösungen wurden von Zeit zu Zeit untersucht und bei jeder Untersuchung wurde mehr oder weniger Pyro-, auch Meta- und Orthosäure konstatiert. Es ist zu bemerken, daß die Pyrosäure viel später als die Metasäure verschwindet.

B.

	100 g Lösung enthält in gr:		
	H ₂ O	HPO ₃	H ₂ SO ₄
1.	—	8	92
2.	4	6	90
3.	8	10	82

Die Lösungen wurden unter Eiskühlung mit Soda sorgfältigst neutralisiert. Einige vorherige Untersuchungen haben gezeigt, daß bei einer solchen Neutralisation von der in konz. H₂SO₄ gelösten Pyrosäure nur ein sehr geringer Teil hydratisiert wird. Gleich nach der Bereitung der Lösungen wurde nur Orthosäure nachgewiesen, während die Metasäure abwesend war. Diese Tatsache spricht für die große Hydratisierungsgeschwindigkeit der Monometaphosphorsäure.

Ähnliche Versuche mit HPO₃, welche lange Zeit bei Rotglut erhitzt worden war, ergaben, daß diese Säure sich in Anwesenheit von Essig- bzw. Schwefelsäure ähnlich wie Metasäure verhält, die aus H₃PO₄ durch kurze Erhitzung erhalten wurde.

Ob die gelöste Metasäure in konz. H₂SO₄ in Wirklichkeit als solche da ist und sich bei der Verdünnung und Neutralisation hydratisiert oder schon beim Lösen in Orthosäure übergeht, werden die Untersuchungen, die schon im Gange sind, zeigen.

Hydratisierung der Metaphosphorsäure in Anwesenheit der konz. HNO₃ bzw. HCl.

Es ist unwahrscheinlich, anzunehmen, daß der Übergang der gewöhnlichen Metasäure in die monoforme nur bei Gegenwart von H₂SO₄ zustande kommt. Löst man gewöhnliche Metasäure in konz. HNO₃ (Sp. G. 1.49)¹ bzw. HCl (Sp. G. 1.19) und untersucht die Lösung gleich nach der Auflösung auf Metasäure, so findet man diese nicht. Die Lösung der Metasäure in konz. HNO₃, gleich nach ihrer Bereitung, wurde sorgfältig mit Na₂CO₃ neutralisiert und darauf mit Essigsäure sauer gemacht. Diese Lösung gab mit AgNO₃ eine schneeweiße Fällung, ein Zeichen, daß die Metasäure schon bei der Auflösung in Pyrosäure übergegangen war. Nach einigen Stunden machen sich in der Lösung von Metasäure in konz. HNO₃ Spuren von Orthosäure bemerkbar und der Übergang ist nach einigen Tagen vollständig.

¹ Die Säure zerspringt dabei nicht.

Hydratisierung der Metasäure erhalten durch Auflösung von P_2O_5 in Wasser.

In einer früheren Untersuchung habe ich auf analytischem Wege festgestellt, daß bei der Auflösung von P_2O_5 in Wasser nur Metasäure entsteht.¹ Diese Resultate bestätige ich jetzt auch acidimetrisch. Eine gewisse Menge im O_2 -Strom doppelt sublimiertes P_2O_5 wurde unter Eiskühlung in CO_2 -freiem Wasser gelöst. Der Säuregehalt dieser Lösung wurde bei Anwesenheit von Methylorange und Phenolphthalein als Indikatoren mit NaOH bestimmt. Wenn bei der Auflösung von P_2O_5 in Wasser neben Metasäure Ortho- oder Pyrosäure entsteht, so mußte man eine größere Acidität zu Phenolphthalein beobachten als zu Methylorange. Die Versuche zeigen, daß der Titer bei beiden Indikatoren ist:

Für 10 ccm der Lösung braucht man ccm NaOH gegen

Methylorange	Phenolphthalein
7.50	7.58
7.48	7.66

Unter Berücksichtigung der Titerkorrektur der Säure mit Lauge in Anwesenheit von Phenolphthalein², wie auch etwa vorhandener kleiner Mengen von CO_2 , welche beim Arbeiten in Wasser absorbiert werden können, muß man annehmen, daß die beiden Titer gleich sind. Die Spuren von Orthosäure, die bei einigen Versuchen nachgewiesen werden, sind sicher sekundäre Produkte, nämlich der Hydratisierung der vorhandenen HPO_3 . Die verdünnten Lösungen der so erhaltenen Metasäure hydratisieren sich unter Bildung von Pyrosäure als intermediäres Produkt. Wenn man umgekehrt arbeitet, d. h. wenn man P_2O_5 mit Wasser übergießt, findet man in der Lösung nicht nur HPO_3 , sondern auch bis 40% H_3PO_4 . Arbeitet man mit käuflicher P_2O_5 (E. Merck, Phosphorsäureanhydrid pro analysi), so erhält man gegen Phenolphthalein einen hohen Titer. Die qualitativen Untersuchungen haben gezeigt, daß in so erhaltenen Lösungen beträchtliche Mengen von H_3PO_3 vorhanden sind.

Hydratisierung der Metasäure erhalten durch Erhitzen von Orthosäure.

Die Hydratisierung dieser Metasäure wurde bis jetzt sehr oft studiert. Meine neuen Untersuchungen zeigen, daß die Endprodukte

¹ Z. anorg. Chem. 69, 215.

² Dr. FRITZ GLASER, Indikatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie. 1901, S. 15.

als auch die Geschwindigkeit der Hydratisierung dieser Säure von der Temperatur und der Dauer der Entwässerung der Orthosäure abhängen. Die bei Rotglut lange Zeit erhitzte Metasäure hydratisiert sich unter Bildung von Pyrosäure als Zwischenprodukt. Zu bemerken ist, daß auch in diesem Fall Pyrosäure viel später als Metasäure verschwindet.

Übersicht über die bisherigen Untersuchungen der Hydratisierung der Metaphosphorsäure.

Über die Hydratisierung der Metaphosphorsäure ist viel gearbeitet worden, doch gehen die erhaltenen Resultate meistens stark auseinander. Der Grund dafür ist doppelter Natur. Erstens: man hat bei den betreffenden Untersuchungen Methoden von ganz verschiedener Genauigkeit angewandt (acidimetrische¹, thermochemische², analytische³, Bestimmung des Lichtbrechungskoeffizienten⁴, Bestimmung des elektrischen Leitvermögens⁵, Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung und Fällung mit BaCl_2 ⁶, fraktionierte Fällung als Ag-Salz⁶) und zweitens: man ist auf den Unterschied zwischen den Metasäuren verschiedenen Ursprungs nicht genug aufmerksam gewesen.

In der Literatur findet man Angaben über die Existenz einer ganzen Reihe von Metaphosphaten bzw. Metaphosphorsäuren. Ein Unterschied infolge von Polymerisation wird hauptsächlich durch die verschiedenartige Darstellungsweise der Metaphosphate bewirkt. Die Polymerie der freien Metasäure erstreckt sich nicht nur auf den festen, sondern auch auf den flüssigen bzw. gelösten Zustand.

Die Beobachtung, daß z. B. 1. Metasäuren verschiedenen Ursprungs unter Bildung verschiedenartiger Produkte und mit verschiedener Geschwindigkeit sich hydratisieren (S. 103 u. 104), 2. daß die Hydratisierung einer und derselben Metasäure bei Gegenwart verschiedener anderer Säuren (H_2SO_4 , CH_3COOH , HNO_3 , HCl) auch unter Bildung von verschiedenen Produkten und mit verschiedener

¹ P. SABATIER, *Compt. rend.* 106, 63; 108, 738, 804; C. MONTEMARTINI und U. EGIDI, *Gazz. chim. ital.* 31, I, 394; D. BALAREFF, *Z. anorg. Chem.* 72, 85.

² H. GIRAN, *Ann. Chim. Phys.* [7] 30, 203.

³ J. M. MAISCH, *Pharm. Journ.* [2] 3, 278; D. BALAREFF, *Z. anorg. Chem.* 68, 266.

⁴ J. C. und F. C. BLAKE, *Am. Chem. Journ.* 27, 68.

⁵ E. B. R. PRIDEAUX, *Chem. N.* 99, 161.

⁶ ALFRED HOLT und JAMES E. MYERS, *J. Ch. Soc. London* 99, 385; 103, 532.

Geschwindigkeit verläuft (S. 100 u. 102), 3. daß die Metasäure je nach der Dauer ihrer vorhergegangenen Erhitzung in ihrer wässerigen Lösung ein verschiedenes Molekulargewicht (bestimmt durch Gefrierpunktserniedrigung¹ in derselben Lösung) gibt, zeigt, daß die Polymerie auch in wässriger Lösung besteht.

Aus dem Gesagten ist leicht zu ersehen, daß man von einer Hydratisierung der Metaphosphorsäure im allgemeinen als Ursache des verschiedenen Verhaltens derselben in den wässerigen Lösungen nicht sprechen kann, da in ihnen mehrere Arten von Metaphosphorsäure existenzfähig sind. Man muß vielmehr von der Hydratisierung genau charakterisierter Metasäuren sprechen oder wenigstens die Darstellungsweise der untersuchten Säure angeben.

Da die bisherigen Autoren fast ausschließlich mit Metasäure, die aus Orthosäure durch Erhitzen erhalten war, gearbeitet haben, so bezieht sich die unten folgende kurze Zusammenfassung auch nur auf die Hydratisierung dieser Säure.

Die Frage: ob bei der Hydratisierung der Metaphosphorsäure in ihren reinen wässerigen Lösungen die Pyrosäure als intermediäres Produkt auftritt, ist vielfach erörtert worden. Meine Untersuchungen haben diese Frage endgültig gelöst in dem Sinne, daß die Produkte der Hydratisierung in Verbindung stehen mit den Bedingungen der Entwässerung der Säure (S. 103).

Der Gang der Reaktion ist ebenfalls von verschiedenen Forschern und unter Anwendung von verschiedenen Methoden untersucht worden. So fand SABATIER (l. c.), daß die Hydratisierungsgeschwindigkeit der Metaphosphorsäure in konzentrierten Lösungen größer ist als in verdünnten. Diesen Widerspruch mit dem Massenwirkungsgesetz sucht er durch die Annahme zu erklären, daß die in Frage stehende Hydratisierung kein einfacher Vorgang ist, daß sie vielmehr in zwei Stufen verläuft: 1. Depolymerisation der Metasäure (und die verläuft in konzentrierten Lösungen schneller als in verdünnten) und 2. Eigentliche Hydratisierung.

Die große Hydratisierungsgeschwindigkeit der Monometaphosphorsäure (gewöhnliche Metasäure, gelöst in konzentrierten H_2SO_4) (S. 102), sowie auch die Resultate meiner ersten Mitteilung (l. c.), wonach diese Geschwindigkeit allmählich bis zur letzteren Konzentrationsgrenze der wässerigen Lösungen steigt, stehen im Einklang mit dieser Erklärung SABATIERS.

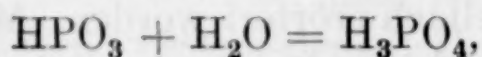
¹ ALFRED HOLT und JAMES E. MYERS, l. c.

Bei der Untersuchung des elektrischen Leitvermögens der Metaphosphorsäurelösungen (aus P_2O_5 , gelöst in Wasser) fand PRIDEAUX (l. c.), daß die Metasäure in komplexen und einfachen Molekülen existiert und die Proportionen der zwei Arten schwanken in weiten Grenzen von einer Lösung zur andern von derselben Konzentration.

Bei der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung der verschiedenen hydratisierten Lösungen der Metasäure schlossen ALFRED HOLT und JAMES ECKERSLEY MYERS, daß diese Hydratisierung kein einfacher Vorgang ist.

Bei der Bestimmung des thermischen Effekts, den man beim Zusammenbringen von Ortho- und Metaphosphorsäurelösungen wahrnimmt, fand ich¹, daß zwischen den beiden Säuren höchstwahrscheinlich Verbindungen entstehen, die in der wässrigen Lösung mehr oder weniger dissoziiert sind.

Aus allem bisher Gesagten folgt, daß die Hydratisierung der Metaphosphorsäuren kein einfacher Vorgang ist, wie man gewöhnlich annimmt. Die Reaktion verläuft nicht nach der Gleichung:



sondern, daß es sich vielmehr um Gleichgewichte zwischen Orthosäure mit den ganzen und den gespaltenen Molekülen der Metasäure handelt.

Von den, den vielen Metasäuren entsprechenden Metaphosphaten sind bis jetzt nur drei frei isoliert worden. Am besten ist die durch Anhydrieren der Orthosäure entstehende Metasäure studiert. Die Metasäure, welche aus P_2O_5 und Wasser entsteht, ist weniger bekannt, während die Eigenschaften der Trimetaphosphorsäuren noch ganz unbekannt sind. Fügen wir noch die Möglichkeit der Bildung verschiedenartiger Verbindungen mit Orthosäure bzw. Pyro hinzu, so ist leicht zu ersehen, welch' ein komplizierter Vorgang die Hydratisierung der Metaphosphorsäure ist und mit welcher Vorsicht man bei der Deutung der Resultate der indirekten Methoden vorgehen muß. Es ist sogar nach dem heutigen Stand der betreffenden Untersuchungen nicht möglich, eine sichere Deutung der Resultate der indirekten Methoden zu geben. Um dies zu ermöglichen, müssen zuerst folgende Untersuchungen ausgeführt werden:

1. Versuche zur Isolierung der sämtlichen Metaphosphorsäuren und Untersuchungen über ihre Existenzfähigkeit in Lösungen;

¹ Z. anorg. Chem. 71, 70.

2. Qualitative Untersuchungen über die Hydratisierungsprodukte; 3. Bestimmung ausgewählter Konstanten für die verschiedenen Metasäuren; 4. Untersuchungen über die Änderung dieser Konstanten bei Mischungen einerseits aus verschiedenen Metasäuren und andererseits aus Meta- und Orthosäure (bzw. Pyrosäure, falls diese als Hydratisierungsprodukt entsteht).

In der Tat zeigte ich in einer früheren Arbeit (l. c.), daß die THOMSENSSCHE thermochemische Methode für sich allein nicht genügt, um einen Einblick in den Mechanismus der Hydratisierung zu verschaffen. Nimmt man aber noch andere thermochemische Daten zu Hilfe, nämlich den thermischen Effekt, den man beim Zusammenbringen von Ortho-, Pyro- und Metaphosphorsäuren wahrnimmt, und den aus ihren Na-Salzen, so wird es uns möglich, ein Urteil über die Produkte und die Geschwindigkeit des Prozesses zu erlangen und den Polymerisationsgrad der in Frage stehenden Metasäuren zu erkennen.

Auf dieselbe Weise ist die Differenz zu erklären, die zwischen meinen und PRIDEAUX' Resultaten (betreffend die Produkte, die bei der Auflösung von P_2O_5 in Wasser entstehen) auftritt.

Nur die acidimetrische Methode, der eine qualitative Untersuchung über die Hydratisierungsprodukte voranging, könnte uns direkt den Gang der Hydratisierung erklären. Die auf diese Weise erhaltenen Daten sind aber unvollkommen, da sie uns nur Angaben über die ganzen Mengen hydratisierter Metasäure geben, dagegen aber wie sich die Mengen der verschiedenen Metasäuren verändert, nach dieser Methode nicht bestimmt werden kann. Deshalb müssen die acidimetrischen Untersuchungen allen indirekten Methoden vorangehen und die durch Vergleich erhaltenen Resultate zur Erklärung des Hydratisierungsvorganges herangezogen werden.

Der qualitative Nachweis der Ortho- und Pyrophosphorsäuren in Anwesenheit von Metasäure, welcher der acidimetrischen Bestimmung immer vorangehen soll, muß auch mit derselben Aufmerksamkeit ausgeführt werden, weil es möglich ist, daß die ausgewählte Reaktion der Pyro- oder Orthosäure entweder eine solche der anwesenden Metasäuren sein kann oder aber dieselbe in Anwesenheit der Metasäuren nicht ausgeführt werden kann.

Rustschuk (Bulgarien), Chem. Laboratorium des Staatsgymnasiums.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. März 1916.

**Aufruf von Bewerbern um ein Stipendium aus der
„van't Hoff-Stiftung“, zur Unterstützung von Forschern auf dem
Gebiete der reinen oder angewandten Chemie.**

In Zusammenhang mit dem Vorschriften der „VAN'T HOFF-Stiftung“, gegründet am 28. Juni 1913, wird folgendes zur Kenntnis der Interessenten gebracht:

Die Stiftung, welche in Amsterdam ihren Sitz hat, und deren Verwaltung bei der Königlichen Akademie der Wissenschaften beruht, hat den Zweck, jedes Jahr vor dem 1. März aus den Zinsen des Kapitals an Forscher auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie Unterstützung zu gewähren. Reflektanten haben sich vor dem oben erwähnten Datum vorangehenden 1. November anzumelden bei der Kommission, welche mit der Beurteilung der eingelaufenen Anfragen, sowie mit der Zuerteilung der Beträge, beauftragt ist.

Diese Kommission ist zurzeit folgendermaßen zusammengesetzt: A. F. HOLLEMAN, Vorsitzender; S. HOOGWERFF; A. SMITS; E. H. BÜCHNER, Schriftführer. Die Kommission hat die Befugnis, noch andere Mitglieder zur Mitbeurteilung der Anfragen zu ernennen, jedesmal für höchstens ein Jahr.

Die Namen derjenigen, welchen eine Unterstützung gewährt worden ist, werden öffentlich bekannt gemacht. Die betreffenden Personen werden gebeten, einige Exemplare ihrer betreffenden Arbeiten der Kommission zuzustellen. Sie sind übrigens völlig frei in der Wahl der Form oder des Organs, worin sie die Resultate ihrer Forschungen zu veröffentlichen wünschen, wenn nur dabei mitgeteilt wird, daß die betreffenden Untersuchungen mit Unterstützung der „VAN'T HOFF-Stiftung“ angestellt worden sind.

Die für das Jahr 1917 verfügbaren Gelder belaufen sich auf ungefähr 2200 Mark. Bewerbungen sind, eingeschrieben per Post, mit detaillierter Angabe des Zweckes, zu welchem die Gelder benutzt werden sollen, und der Gründe, aus welchem die Betreffenden auf eine Unterstützung Anspruch machen, zu richten an: Het Bestuur der Koninklyke Akademie van Wetenschappen, bestemd voor de Commissie van het „VAN'T HOFF-fonds“, Trippenhuis, Kloveniersburgwal, te Amsterdam. Dieselben müssen vor dem 1. November 1916 eingelaufen sein.

Die Kommission der „VAN'T HOFF-Stiftung“,

A. F. HOLLEMAN, Vorsitzender,

E. H. BÜCHNER, Schriftführer.

Amsterdam, Mai 1916.